UEBER

BETAÏNE VON PYRIDINBASEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

AM 6. MÄRZ 1891

VON

MARTIN KRÜGER

AUS BERLINCHEN.

OPPONENTEN:

1) KARL WULFF, CAND. PHIL.
2) FRANZ FREYTAG, CAND. PHIL.
3) WILHELM SCHLÖMANN, CAND. PHIL.

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH.

1891.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

SEINER LIEBEN MUTTER

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535703_0096

Die in der organischen Chemie mit dem Namen „Betaïne“ bezeichneten Verbindungen[1]) kann man zusammenfassen unter dem Begriff von „Ammoniumhydroxydbasen mit einem eine Carboxylgruppe enthaltenden Substituenten.“ Sie haben die Eigenschaft, leicht ein Molekül Wasser abzuspalten und so innere Anhydride zwischen einem Kohlenstoff- und Stickstoffatom zu bilden.

Der Name „Betaïne“ ist für diese eigenthümliche Gruppe von Stickstoffverbindungen zuerst von J. W. Brühl[2]) vorgeschlagen und von dem von Scheibler in der Beta vulgaris gefundenen Betaïn entlehnt.[3]) Der erste Repräsentant dieser Körperclasse, das Triäthylglycocoll, ist von A. W. von Hofmann[4]) entdeckt.

Von den allgemeinen zur Bildung von Betaïnen führenden Methoden seien die folgenden erwähnt:

1. Die Hofmann'sche[5]) Methode besteht in der Einwirkung von Chloressigäther auf tertiäre Basen; es entstehen durch einfache Additon die Chloride der Betaïnäthylester.

$$(C_2H_5)_3N + \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2} . COOC_2H_5 = (C_2H_5)_3N\begin{matrix}\diagup CH_2 . COOC_2H_5 \\ \diagdown Cl\end{matrix}.$$

[1]) Die Experimentaluntersuchungen der vorliegenden Arbeit sind im physiologischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Eine vorläufige Mittheilung der Arbeit ist Ber. **23**, 2608–2610, die vollständige Arbeit im Journ. f. pr. Chemie Band **43**, erschienen.

[2]) Ber. **9**, 34. [3]) Das. **3**, 155.

[4]) und [5]) Jahresb. d. Chem. **1862**, S. 333.

2. Nach der Liebreich'schen[1]) Methode behandelt man die tertiären Basen mit Chloressigsäure bei höheren Temperaturen; es entstehen die Chlorhydrate der Betaïne.

$$(CH_3)_3N + ClCH_2 . COOH = (CH_3)_3N\begin{matrix}CH_2 . COOH\\Cl\end{matrix}.$$

3. Die Griess'sche[2]) Methode. P. Griess lässt auf Amidosäuren der Fett-, wie der aromatischen Reihe Methyljodid in methylalkoholischer Lösung, welche durch Aetzkali stets alkalisch gehalten wird, einwirken und erhält nach Uebersättigung der Reactionsgemische mit Jodwasserstoffsäure die Jodhydrate der Betaïne.

$$NH_2 . CH_2 . COOH + 3CH_3J + 3KOH$$
$$= [(CH_3)_3N . CH_2 . COO . KJ + 2H_2O] + 2KJ + H_2O.$$

4. Die Kraut'sche[3]) Methode besteht in der Einwirkung von Alkyljodiden auf die Silbersalze der Amidosäuren; die Endprodukte der Reaction sind Jodide der Betaïnalkylester.

$$3NH_2 . CH_2 . COOAg + 4CH_3J = (CH_3)_3N\begin{matrix}CH_2 . COOCH_3\\J\end{matrix} + 3AgJ$$
$$+ 2NH_2 . CH_2 . COOH.$$

Die Methoden 1. und 2. beruhen demnach auf der Addition von chlorirten Säuren, resp. chlorirten Säureestern zu tertiären Basen, die Methoden 3. und 4. auf der vollständigen Substitution von Amidosäuren durch Alkyle. Nach den Methoden 2. und 3. erhält man Salze der Betaïne, während die Methoden 1. und 4. zur Bildung der Chloride, resp. Jodide von Betaïnalkylestern führen.

Diese Ester gehen übrigens, wie A. W. von Hofmann und später Kraut nachgewiesen haben, beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd unter Abspaltung von Silberchlorid, resp. Silberjodid und Alkohol in die entsprechenden Betaïne über:

$$(C_2H_5)_3N\begin{matrix}CH_2 . COOC_2H_5\\Cl\end{matrix} + AgOH = (C_2H_5)_3N . CH_2 . COO + AgCl$$
$$+ C_2H_5(OH).$$

[1]) Ber. 2, 12. [2]) Das. 6, 586; 7, 39; 8, 1406; 12, 2307.
[3]) Ann. Chem. 182, 172—180.

Von den genannten Methoden sind, wie erwähnt, nur die Hofmann'sche und die Liebreich'sche der Anwendbarkeit auf tertiäre Basen fähig und wegen der guten Ausbeute, die sie liefern, zur Darstellung von Betaïnen in vorzüglicher Weise geeignet. Sie sind deshalb schon von verschiedenen Seiten zur Untersuchung dieser Gruppe von Körpern benutzt.

So hat v. Gerichten[1]) mit Hilfe der Liebreich'schen Synthese die Betaïne des Pyridins und Chinolins, Aimé Pictet[2]) das des β-Lutidins dargestellt.

Die Hofmann'sche Methode hat Rhoussopoulos[3]) zur Gewinnung des Chinolinbetaïnäthylesters angewendet und nachgewiesen, dass auch aus dessen Chlorid durch Silberoxyd Chinolinbetaïn entsteht. Die Bildung des Betaïnäthylesters und seine Zersetzung in Betaïn erfolgt nach ähnlichen Formeln, wie sie beim Triäthylamin angegeben sind.

Uebrigens sind vom Pyridin noch andere Betaïne bekannt, welche sich dadurch wesentlich von dem v. Gerichten dargestellten unterscheiden, dass sie die Carboxylgruppe im Pyridinkern enthalten, wie z. B. das Nicotinsäuremethylbetaïn oder Trigonellin:

$$C_5H_4(COOH)N\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} = C_5H_4(CO)N\begin{matrix}CH_3\\|\!\!-\!\!-O\end{matrix} + H_2O.$$

Doch wird im folgenden von solchen Betaïnen nicht die Rede sein, da die zu ihrer Darstellung führenden Methoden mit den hier zu untersuchenden Synthesen nicht in Verbindung stehen.

Von den beiden bisher mit Hilfe der Liebreich'schen Reaction erhaltenen Betaïnen von Pyridinbasen ist nur das Pyridinbetaïn näher untersucht; doch sind auch von diesem an Verbindungen nur das Chlorhydrat, dessen Platin- und Golddoppelsalz, sowie die freie Base bekannt. Ausserdem hat v. Gerichten sein Verhalten gegen Säuren und Alkalien, seine Zersetzung bei höherer Temperatur untersucht und einige Reactionen angegeben, auf welche ich später zurückkommen werde.

---

[1]) Ber. **15**, 1251.
[2]) Compt. rend. **95**, 300 u. Ber. **15**, 2377 Ref.
[3]) Ber. **15**, 2006.

Die vorliegende Arbeit hat daher den Zweck, die weiteren Eigenschaften des Pyridinbetaïns kennen zu lernen, um aus dessen Verhalten neue Gesichtspunkte über die Reactionsfähigkeit der Betaïne von Pyridinbasen überhaupt zu gewinnen. Ferner soll die Anwendbarkeit der beiden Methoden von Hofmann und von Liebreich noch für einige andere Pyridinbasen erprobt werden; ich wählte zu diesem Zweck das β-Picolin und das Aethylpiperidin.

Kapitel I. Pyridinbetaïn.

I. Pyridinbetaïnäthyläther.

Da das Pyridinbetaïn bisher nur durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Pyridin erhalten war, so versuchte ich zunächst zur Vervollständigung seiner Darstellungsmethoden eine Synthese desselben mit Hilfe der Hofmann'schen Reaction.

Ich liess daher Pyridin und Chloressigsäureäthyläther im Verhältniss ihrer Molekulargewichte bei Zimmertemperatur auf einander einwirken. Das Gemisch, welches sich allmählich gelbroth färbt, zeigt schon nach kurzer Zeit krystallinische Ausscheidung und nach mehreren Tagen erstarrt es vollständig zu einer harten Krystallmasse, aus derben und grossen Krystallen bestehend, die sehr fest an den Wandungen des Kolbens haften und nur schwer aus demselben herausgebracht werden können. Bei späteren Versuchen liess ich daher das Reactionsgemisch in einer Porzellanschale über Aetzkali stehen.

Die so erhaltene Verbindung, das Chlorid des Pyridinbetaïnäthyläthers, $C_5H_5N.\begin{cases}CH_2.COOC_2H_5\\Cl\end{cases}$, ist in Wasser, Alkohol und Chloroform ausserordentlich leicht löslich, so dass es nicht gelingt, sie aus diesen Lösungsmitteln umzukrystallisiren oder aus alkoholischer Lösung durch Aether, in welchem dieselbe unlöslich ist, zu fällen. An der Luft zerfliesst die Verbindung schon nach kurzer Zeit. Um sie möglichst rein zu erhalten, wurde die Krystallmasse unter Aether zerrieben und so lange mit demselben extrahirt, bis nichts mehr aufgenommen wurde. Sie wurde auf diese Weise als ein rosa gefärbtes Krystallpulver erhalten.

Die Analyse ergab einen Gehalt von 17,31 %, 17,15 % und 17,23 % Cl, während für die Formel $C_5H_5N\langle^{CH_2 . COOC_2H_5}_{Cl}$ berechnet ist: 17,62 % Cl.

Auf einem Uhrglase erhitzt, ist der Körper schon bei 100° zu einer gelbrothen, angenehm riechenden Flüssigkeit geschmolzen, welche bei 110°—115° unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung sich zersetzt; zugleich tritt Geruch nach Pyridin auf.

Das Chlorid des Pyridinbetaïnäthylesters hat grosse Neigung mit Salzen von Schwermetallen gut krystallisirende, luftbeständige Doppelsalze zu bilden, mit deren Hilfe es leicht gelingt, es aus seinen wässrigen oder alkoholischen Lösungen auszufällen.

Das Platindoppelsalz, $(C_9H_{12}NO_2Cl)_2 . PtCl_4$, fällt aus der wässrigen Lösung des Aethyläthers auf Zusatz von Platinchlorid als gelber Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser in orangerothen und glänzenden rhombischen Blättchen sich ausscheidet. Dieselben zeigen fast stets parallel zur einen Diagonale Streifung und sind nach dieser Richtung leicht spaltbar. Unter dieser Annahme wenigstens erklären sich die mannigfaltigen, unvollständig ausgebildeten Krystalle sehr leicht.

Die Verbindung ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich und zersetzt sich bei 213°.

Analyse:

1. 0,3664 Grm. Substanz gaben 0,0964 Grm. Pt.
2. 0,2015 Grm. Substanz gaben 0,2138 Grm. CO_2 u. 0,0645 Grm. H_2O.

	Ber. für obige Formel:	Gefunden:
C	29,22	28,94 %
H	3,25	3,56 „
Pt	26,28	26,31 „.

Golddoppelsalz, $C_9H_{12}NO_2Cl . AuCl_3$. Versetzt man eine wässrige Lösung des Chlorides vom Pyridinbetaïnäthylester mit Goldchlorid, so entsteht sofort ein gelber Niederschlag, der aus heissem Wasser in gelben, dünnen Blättchen von unregelmässiger Gestalt auskrystallisirt. Die Verbindung schmilzt bei 117°, zerfliesst jedoch schon in kochendem Wasser zu gelben, öligen Tropfen, welche beim Erkalten der Flüssig-

keit wieder erstarren. In heissem Wasser ist sie leicht löslich, schwieriger in kaltem.

Analyse:

0,3521 Grm. Substanz gaben 0,1374 Grm. Au.

	Berechnet:	Gefunden:
Au	38,97	39,02 %.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_9H_{12}NO_2Cl.HgCl_2$, wird durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Betaïnesterchlorides mit einer gleichfalls alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid als weisser Niederschlag erhalten, der beim Umkrystallisiren aus Wasser in mikroskopischen, langgestreckten, vierseitigen Prismen niederfällt. Es schmilzt bei 124°—125°, ist in Wasser und in heissem, wässrigen Alkohol leicht löslich.

Analyse:

0,3562 Grm. Substanz gaben 0,1748 Grm. HgS.

	Berechnet:	Gefunden:
Hg	42,33	42,30 %.

Mit Cadmiumchlorid bildet das Chlorid des Pyridinbetaïnäthylesters zwei Doppelsalze.

1. Cadmiumdoppelsalz, $C_9H_{12}NO_2Cl.CdCl_2$. Vermischt man die wässrigen Lösungen der beiden Componenten, welche ungefähr im Verhältniss ihrer Molekulargewichte abgewogen sind, mit einander, so entsteht zunächst kein Niederschlag; fügt man aber zu der Flüssigkeit so lange absoluten Alkohol hinzu, bis die jedesmal entstehende Trübung beim Umschütteln eben noch verschwindet, so scheidet sich nach längerem Stehen eine in glänzenden, langen Nadeln krystallisirende Verbindung aus, welche bei 141° zu einer weissen, undurchsichtigen Masse zusammensickert; die Verbindung ist in Wasser, wie in heissem Alkohol leicht, in Aether unlöslich.

Analyse:

1. 0,2111 Grm. Substanz gaben 0,2164 Grm. CO_2 u. 0,0620 Grm. H_2O.
2. 0,1690 Grm. Substanz gaben 0,0633 Grm. CdS (bei 100° getrocknet).

	Berechnet:	Gefunden:
C	28,09	27,96 %
H	3,12	3,26 „
Cd	29,13	29,13 „.

Das zweite Cadmiumdoppelsalz,

$$(C_9H_{12}NO_2Cl)_2 . CdCl_2,$$

fällt aus heiss gesättigter, wässrig alkoholischer Lösung der beiden Bestandtheile — Aethylester zu Cadmiumchlorid, wie 2 : 1 Moleküle — beim Erkalten in glasglänzenden, rhombischen Blättchen aus. Es schmilzt bei 107° und verhält sich gegen Lösungsmittel, wie das erste Doppelsalz; in absolutem Alkohol erhitzt, schmilzt es zu öligen Tropfen, löst sich auf Zusatz von wenig Wasser leicht auf, scheidet sich aber beim Erkalten wieder in derselben Form ab.

Analyse:

1. 0,3058 Grm. Säbstanz gaben 0,4101 Grm. CO_2 u. 0,1172 Grm. H_2O.
2. 0,4148 Grm. Substanz gaben 0,1014 Grm. CdS.

	Berechnet:	Gefunden:
C	36,86	36,57 %
H	4,10	4,26 „
Cd	19,11	19,01 „.

Zersetzung des Chlorides vom Pyridinbetaïnäthylester durch Silberoxyd.

Die wässrige Lösung des Chlorides vom Pyridinbetaïnäthylester wird mit frisch gefälltem Silberoxyd so lange digerirt, bis der Niederschlag von Silberchlorid durch überschüssiges Oxyd schwach braun gefärbt ist. Es ist besser die Salzsäure in der Kälte zu fällen, da hierbei die freie Base nur wenig zersetzt wird. Das Filtrat, welches geringe Mengen von Silberoxyd gelöst hat, wird zunächst auf dem Wasserbade eingeengt, wobei sich die Flüssigkeit allmählich dunkelbraun färbt und einen Niederschlag absetzt, der das in Lösung gegangene Silberoxyd und in Folge theilweiser Zersetzung der freien Base, welche sich auch durch den Geruch nach Pyridin zu erkennen giebt, etwas Kohle enthält. Nach dem Einengen auf dem Wasserbade wird die Flüssigkeit über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet, und dem Rückstand durch Extrahiren mit heissem, absolutem Alkohol die freie Base entzogen, welche nach dem Abfiltriren des kohligen Niederschlages sich in glasglänzenden, rhombischen Blättchen aus dem Filtrate ausscheidet.

Auf 100° erhitzt giebt die Base leicht ein Molekül Wasser ab, auch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol kann sie wasserfrei erhalten werden.

Analyse:

1. 0,2737 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,6124 Grm. CO_2 und 0,1284 Grm. H_2O.
2. 0,2906 Grm. desgl. gaben 25,6 Ccm. N bei 13,5° u. 768,5 Mm. Bar.

	Ber. für $C_5H_5N \cdot CH_2 \cdot COO$:	Gefunden:
C	61,31	61,02 %
H	5,11	5,21 „
N	10,22	10,50 „.

Es wird demnach aus dem Chlorid des Pyridinbetaïnäthylesters ebenso, wie bei den entsprechenden Verbindungen des Triäthylamins und Chinolins unter Abspaltung von Alkohol eine Base freigemacht, deren Identität mit dem von v. Gerichten erhaltenen Pyridinbetaïn durch die Eigenschaften ihres salzsauren Salzes und dessen Platinsalzes erwiesen wurde.

Die zur Bildung des Pyridinbetaïns führende Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_5H_5N\begin{matrix}CH_2 \cdot COOC_2H_5\\ Cl\end{matrix} + AgOH = C_5H_5N \cdot CH_2 \cdot COO + AgCl + C_2H_5(OH).$$

Während also der Aethyläther des Pyridinbetaïns in freiem Zustande nicht existirt, giebt er mit Säuren gut krystallisirende Salze, welche sich durch ihre ausserordentliche Löslichkeit in Wasser und Alkohol auszeichnen. Ausser dem direct nach der Hofmann'schen Methode erhaltenen Chlorid, habe ich noch das salpetersaure Salz desselben dargestellt.

Nitrat des Pyridinbetaïnäthylesters. Fällt man aus der wässrigen Lösung des Chlorides die Salzsäure durch Silbernitrat genau aus, so bleibt nach dem Verdunsten des Filtrates über Schwefelsäure eine krystallinische, sehr hygroskopische Verbindung. Ihre alkoholische Lösung wird durch Aether stark getrübt und scheidet nach einiger Zeit mikroskopisch kleine Krystalle aus.

Analyse:

1. 0,2622 Grm. Substanz gaben 0,4538 Grm. CO_2 u. 0,1288 Grm. H_2O.
2. 0,2312 Grm. Substanz gaben 0,3995 Grm. CO_2 u. 0,1140 Grm. H_2O.
3. 0,3560 Grm. Substanz gaben 38,7 Ccm. N bei 18° u. 757 Mm. Bar.

	Ber. für $C_5H_5N\begin{matrix}CH_2 \cdot COO \cdot C_2H_5\\ NO_3\end{matrix}$:	Gefunden:	
C	47,37	47,20	47,13 %
H	5,26	5,46	5,48 „
N	12,28	12,50 %	— .

II. Neutrale Salze und Doppelsalze des Pyridinbetaïns.

Zur weiteren Untersuchung des Pyridinbetaïns wurde eine grössere Menge seines salzsauren Salzes nach der Vorschrift von v. Gerichten[1]) dargestellt.

„10 Grm. Pyridin werden mit 20 Grm. Chloressigsäure vorsichtig auf dem Wasserbade erhitzt; es bildet sich allmählich ein dunkelgelber Syrup, der bei weiterem Erhitzen auf dem Wasserbade zu schönen, weissen, flachen Nadeln erstarrt. Nach dem Absaugen der Mutterlauge werden dieselben mehrmals aus Wasser umkrystallisirt. So dargestellt bildet das Pyridinbetaïnchlorhydrat, $C_5H_5N\begin{matrix}CH_2 . COOH\\Cl\end{matrix}$, grosse, farblose, glasglänzende, rhombische Krystalle."

Ueber die Eigenschaften des salzsauren Salzes giebt v. Gerichten ferner an: Es löst sich in Wasser und heissem Alkohol leicht, schwerer in kaltem, ist unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung reagirt sauer; beim Erhitzen mit Natronlauge wird die Flüssigkeit gelb, dann braun, und zugleich wird Pyridin frei. Eine concentrirte Lösung giebt mit Bromwasser Fällung eines Bromids. Es zersetzt sich bei 202°—205° theilweise in Pyridin, Kohlensäure und Methylchlorid nach der Gleichung:

$$C_5H_5N\begin{matrix}CH_2 . COOH\\Cl\end{matrix} = C_5H_5N + CO_2 + CH_3Cl.$$

Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 200° tritt langsam Zersetzung ein unter Abspaltung von Kohlensäure.

Das Platinsalz krystallisirt in derben, orangerothen Krystallen; den Schmelzpunkt fand ich zu 211°. Das von Jahns[2]) dargestellte Goldsalz schmilzt bei 165°.

Die freie Base, von v. Gerichten gefunden, krystallisirt in rhombischen Blättchen und beginnt bei 150° sich zu zersetzen unter Bildung einer kohligen Masse und eines basischen Destillates.

Ueber das Verhalten des Pyridinbetaïns zu Alkaloïdre-

[1]) Ber. **15**, 1251. [2]) Das. **20**, 2841.

gentien fand ich folgendes: es giebt in verdünnter, wässriger Lösung mit Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure weisse, resp. gelblich-weisse Niederschläge, welche im Ueberschuss der Säuren leicht löslich sind. Kaliumquecksilberjodid erzeugt einen gelblich-weissen, zu öligen Tropfen zusammenfliessenden Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslich. Jod in Jodkalium giebt eine dunkelrothbraune Trübung, Kaliumwismuthjodid einen krystallinischen Niederschlag, auf welchen ich später zurückkommen werde. Gerbsäure erzeugt keine Fällung.

Bromwasserstoffsaures Pyridinbetaïn, $C_7H_7NO_2 . HBr$.

Zur Darstellung desselben dampft man eine wässrige Lösung der freien Base mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure möglichst weit auf dem Wasserbade ein, versetzt die in der Kälte zu einem Krystallbrei erstarrende syrupöse Flüssigkeit zur vollständigen Ausscheidung des Salzes mit Alkohol und Aether, filtrirt und krystallisirt den Rückstand aus wässrigem Alkohol um. Das Bromhydrat fällt in matten, rhombischen Blättchen aus, welche fast stets eine der Rippung von Laubblättern sehr ähnliche Streifung zeigen. Es zersetzt sich bei 198°—200° unter reichlicher Gasentwicklung.

Analyse:

1. 0,4090 Grm. Substanz gaben AgBr (bei 100° auf gewogenem Filter bestimmt) = 0,3520 Grm.
2. 0,2752 Grm. Substanz gaben 0,3881 Grm. CO_2 u. 0,0964 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_7H_7NO_2 . HBr$:	Gefunden:
C	38,53	38,46 %
H	3,67	3,89 „
Br	36,70	36,62 „

Salpetersaures Pyridinbetaïn, $C_7H_7NO_2 . HNO_3$. Die wässrige Lösung des Pyridinbetaïnchlorhydrates wird mit der genau berechneten Menge Silbernitrats versetzt; nach dem Abfiltriren vom Silberchloridniederschlage wird die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft, und die beim Erkalten der conc. Lösung sich ausscheidende Krystallmasse aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Aus dieser Lösung fällt das salpetersaure Salz in glasglänzenden, farblosen Blättchen, welche bei 145° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse:

1. 0,2233 Grm. Substanz gaben 0,3431 Grm. CO_2 u. 0,0860 Grm. H_2O.
2. 0,2167 Grm. Substanz gaben 27,4 Ccm. N bei 22,6° u. 759 Mm. Bar.
3. 0,2679 Grm. Substanz gaben 33,1 Ccm. N bei 19,4° u. 762 Mm. Bar.

	Ber. für $C_7H_7NO_2 . HNO_3$:	Gefunden:
C	42,00	41,90 %
H	4,00	4,28 „
N	14,00	14,25 %—14,21 %.

Das schwefelsaure Pyridinbetaïn,

$(C_7H_7NO_2)_2 . H_2SO_4$,

aus Pyridinbetaïnchlorhydrat und Silbersulfat dargestellt, wird in gleicher Weise, wie das salpetersaure Salz, aus dem Filtrate vom Silberchloridniederschlage gewonnen. Es krystallisirt gleichfalls in farblosen und glasglänzenden Blättchen, welche sich bei 175° zersetzen.

Analyse:

1. 0,2233 Grm. Substanz gaben 0,3688 Grm. CO_2 u. 0,0901 Grm. H_2O.
2. 0,2758 Grm. Substanz gaben 19,4 Ccm. N bei 20° u. 759,5 Mm. Bar.
3. 0,4081 Grm. Substanz gaben 0,2548 Grm. $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_5H_5N.CH_2.COO)_2 . H_2SO_4$:	Gefunden:
C	45,16	45,04 %
H	4,30	4,48 „
N	7,53	7,68 „
SO_3	21,51	21,44 „.

Die bisher behandelten Salze des Pyridinbetaïns zeigen in wässriger Lösung saure Reaction; sie sind in Wasser und in heissem Alkohol leicht, in kaltem, absolutem Alkohol schwerer löslich, unlöslich in Aether. Sehr gut gelingt es auch, dieselben aus ihren alkoholischen Lösungen durch Aether auszufällen: aus conc. Lösungen scheiden sie sich dann sofort in Krystallform ab, in verdünnten erzeugt Aether zunächst eine milchige Trübung, welche nach längerem Stehen sich als weisses Krystallpulver zu Boden setzt.

Pyridinbetaïnchromat, $C_5H_5N.CH_2.COO.CrO_3$. Versetzt man eine ziemlich concentrirte, wässrige Lösung von Pyridinbetaïn mit Chromsäure, so bleibt die Flüssigkeit zunächst klar, scheidet aber nach kurzer Zeit einen gelben, krystallinischen Niederschlag aus. Die Krystalle sind schwach glänzend und

von wetzsteinähnlicher Form. Von Spitze zu Spitze verlaufen an beiden Seiten dunkle, nach der Mitte der Krystalle sich verbreiternde Streifen, welche zwischen sich eine schmale, hellgelbe Linie freilassen. Die Verbindung löst sich in heissem Wasser leicht, in kaltem schwieriger, scheidet sich aus der heissen Lösung häufig in rothen, harten Krusten ab. Im directen Sonnenlicht färbt sie sich grünlichbraun; bei etwa 163° im Röhrchen erhitzt, beginnt sie sich braun zu färben, die Farbe wird allmählich dunkler und schliesslich schwarz. Beim schnellen Erhitzen verpufft sie bei etwa 166° unter Feuerscheinung, doch hängt die Entzündungstemperatur von der mehr oder minder schnellen Erwärmung ab.

Auf dem Platinblech sehr vorsichtig erhitzt, zerstäubt sie unter prächtigem Funkensprühen, während sie bei rascherem Erwärmen verpufft und fein vertheiltes, äusserst lockeres Chromoxyd zurücklässt.

Dieser Eigenschaften wegen ist eine Chrombestimmung durch Glühen der Verbindung für sich nicht möglich; dieselbe wird am einfachsten in der Weise ausgeführt, dass man das Chromat mit conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Gasentwicklung aufhört und die Lösung eine rein grüne Farbe angenommen hat. Darauf verdampft man die Schwefelsäure und glüht den Rückstand, zuletzt über dem Gebläse, bis zum constanten Gewicht. Die Resultate fallen etwas zu hoch aus.

Ob man bei der Darstellung der Verbindung das Betaïn oder die Chromsäure im Ueberschuss anwendet, hat auf die Zusammensetzung derselben keinen Einfluss. Auch bei Einwirkung von 1 Mol. Kaliumchromat auf 2 Mol. Pyridinbetaïnchlorhydrat wird dasselbe Salz erhalten.

Analyse:

Chromsäure im Ueberschuss. (1. Präparat.)

1. 0,2374 Grm. Substanz gaben 0,3073 Grm. CO_2 u. 0,0710 Grm. H_2O.
2. 0,4143 Grm. Substanz gaben 0,1336 Grm. Cr_2O_3.
3. 0,4524 Grm. Substanz gaben 0,1468 Grm. Cr_2O_3.
4. 0,3774 Grm. Substanz gaben 0,1227 Grm. Cr_2O_3.

(2. Präparat.)

1. 0,2797 Grm. Substanz gaben 0,3648 Grm. CO_2 u. 0,0796 Grm. H_2O.
2. 0,2608 Grm. gaben 0,3402 Grm. CO_2.
3. 0,4222 Grm. Substanz gaben 0,1365 Grm. Cr_2O_3.

Ueberschüssiges Betaïn. (3. Präparat.)

1. 0,2110 Grm. Substanz gaben 0,2743 Grm. CO_2 u. 0,0620 Grm. H_2O.
2. 0,4020 Grm. Substanz gaben 0,1288 Grm. Cr_2O_3.

Aus Kaliumchromat und Betaïnchlorhydrat. (4. Präparat.)

0,3738 Grm. Substanz gaben 0,1210 Grm. Cr_2O_3.

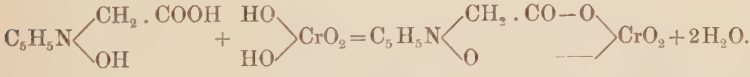
Berechnet für $C_7H_7NO_2 . CrO_3$:

C	35,44 %
H	2,95 „
Cr	21,94 „ .

Gefunden:

		1.		2.		3.	4.
C	35,30	—	—	35,57	35,58	35,45 %	—
H	3,32	—	—	3,16	—	3,27 „	—
Cr	22,06	22,20	22,25	22,12	—	21,92 „	22,15 % .

Analog den vorher erwähnten Salzen des Pyridinbetaïns mit anorganischen Säuren, gegen welche sich dasselbe wie eine einsäurige Base verhält, sollte man unter Berücksichtigung der starken Neigung der Chromsäure, saure sowohl wie neutrale Salze zu bilden, die beiden folgenden Verbindungen erwarten: $C_7H_7NO_2 . H_2CrO_4$ und $(C_7H_7NO_2)_2 . H_2CrO_4$. In dem erhaltenen Pyridinbetaïnchromat ist aber stets nur 1 Mol. Betaïn mit 1 Mol. Chromsäure verbunden; beide sind überdies in Form ihrer Anhydride vorhanden. Von einer Molekularverbindung kann, da die Bildung des Salzes sich in wässriger Lösung vollzieht, nicht die Rede sein; es wäre sonst der Austritt eines Moleküles Wasser aus der Chromsäure nicht zu verstehen. Es muss vielmehr in der Constitutionsformel der Verbindung eine chemische Bindung ihrer Bestandtheile angenommen werden, wie sie durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:



In diese Reaction greift das Pyridinbetaïn als eine zweisäurige Base ein und nimmt dadurch vor allen anderen Säuren der Chromsäure gegenüber eine besondere Stellung ein.

Pikrinsaures Pyridinbetaïn,

$$C_7H_7NO_2 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH.$$

Giesst man in die heisse, alkoholische Lösung von Pyridinbetaïn eine gleichfalls alkoholische Lösung von Pikrinsäure,

so entsteht ein gelber Niederschlag, und beim Umschütteln der Flüssigkeit erstarrt dieselbe zu einem weichen Krystallbrei, welcher auf Zusatz von Wasser und durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht wurde. Das beim Erkalten ausfallende Pikrat wurde mehrmals aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. So dargestellt ist es eine gelbe, krystallinische Verbindung von schwachem Glanze. Die Krystalle erscheinen als mikroskopisch kleine, vierseitige Prismen mit je einer schiefliegenden Endfläche; sie schmelzen bei 142°—143°.

Analyse:

1. 0,2585 Grm. Substanz gaben 0,4018 Grm. CO_2 u. 0,0710 Grm. H_2O.
2. 0,2222 Grm. Substanz gaben 29,45 Ccm. N bei 16,8° u. 747 Mm. Bar.

	Ber. für $C_7H_7NO_2 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$:	Gefunden:
C	42,62	42,39 %
H	2,73	3,05 „
N	15,30	15,12 „.

Mit Essigsäure und Benzoësäure geht das Pyridinbetaïn keine Verbindungen ein.

Dampft man nämlich Pyridinbetaïn mit überschüssiger Essigsäure auf dem Wasserbade ein, so geht die Essigsäure mit den Wasserdämpfen vollkommen weg. Der aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Rückstand zeigt dieselben Krystalle, wie das Pyridinbetaïn, nimmt bei 100° getrocknet um ein Molekül Wasser ab und enthält die für Betaïn berechneten Mengen an Kohlenstoff und Wasserstoff.

Analyse:

0,2491 Grm. Substanz nahmen bei 100° um 0,0295 Grm. ab; der Rückstand gab 0,4915 Grm. CO_2 und 0,1071 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_7H_7NO_2 . H_2O$:	Gefunden:
H_2O	11,61	11,84 %
C	54,19	53,81 „
H	4,52	4,78 „.

Beim Umkrystallisiren eines Gemisches von Pyridinbetaïn und Benzoësäure aus absolutem Alkohol scheidet sich das erstere beim Erkalten der Lösung unverändert wieder aus.

Ebenso indifferent, wie gegen diese organischen Säuren, zeigt sich das Pyridinbetaïn gegen Alkyljodide.

Pyridinbetaïnsilbernitrat, $C_7H_7NO_2.AgNO_3$. Wendet man bei der Darstellung des salpetersauren Pyridinbetaïns aus

dem Chlorhydrat einen Ueberschuss von Silbernitrat an und engt das Filtrat vom Silberchloridniederschlage auf dem Wasserbade bis auf wenige Cubikcentimeter ein, so scheidet sich auf Zusatz von Alkohol eine in stark glänzenden, sehr dünnen Blättchen von sechsseitiger, unsymmetrischer Gestalt krystallisirende Verbindung aus. Aus dem Filtrate wird beim weiteren Eindunsten und Umkrystallisiren des Rückstandes das salpetersaure Betaïn erhalten.

Nimmt man zur Fällung der in dem Chlorhydrate enthaltenen Salzsäure das Doppelte der berechneten Menge vom Silbernitrat, so entsteht nur die erste Verbindung, welche demnach ein Doppelsalz des Pyridinbetaïns mit Silbernitrat sein muss. Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn man ein Gemisch von Pyridinbetaïn mit Silbernitrat (1 Mol.: 1 Mol.) aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt.

Die Krystalle werden beim längeren Stehen am Licht undurchsichtig und nehmen einen grauweissen, metallischen Glanz an; zu einem feinen Pulver zerrieben färbt sich die Substanz unter gleichen Bedingungen violett. Bei schnellem Erhitzen auf einem Platinblech verpufft die Verbindung, im Röhrchen erhitzt zersetzt sie sich bei 171,5° unter Schwarzfärbung.

Analyse:

1. 0,2017 Grm. Substanz gaben 0,2020 Grm. CO_2 u. 0,0450 Grm. H_2O.
2. 0,2660 Grm. Substanz gaben 0,2655 Grm. CO_2 u. 0,0594 Grm. H_2O.
3. 0,3621 Grm. Substanz gaben 0,1272 Grm. Silber.

	Ber. f. $C_5H_5N \cdot CH_2 \cdot COO \cdot AgNO_3$:	Gefunden:	
Ag	35,18	35,13 %	—
C	27,36	27,31	27,22 %
H	2,28	2,48	2,48 „ .

Jodwismuthpyridinbetaïn, $C_7H_7NO_2.HJ.BiJ_3 + 2H_2O$. Das Pyridinbetaïn giebt, wie ich schon erwähnt habe, in wässriger Lösung mit Kaliumwismuthjodid einen Niederschlag, dessen Eigenschaften jedoch von der Concentration der angewandten Flüssigkeiten und namentlich der Beschaffenheit des Kaliumwismuthjodids abhängig sind. Enthält dieses grössere Mengen freien Jods, so erhält man das Doppelsalz in dunkelbraunrothen, metallglänzenden Blättchen. Beim Vermischen von ziemlich starken Lösungen der beiden Componenten fällt

nur ein schwarzer, theerartiger und klebriger Niederschlag, welcher beim Zerreiben zwischen den Fingern eine ziegelrothe Farbe annimmt. Er löst sich in Jodkalium enthaltendem Wasser vollständig, doch ziemlich schwer und fällt beim Erkalten in seideglänzenden, voluminösen Massen nieder, aus mikroskopischen, sehr feinen und langen Nadeln bestehend. Beim Absaugen des Niederschlages schrumpft er ausserordentlich zusammen und zeigt den Glanz und die Farbe des Kupfers. Gepulvert ist die Verbindung von blutrother Farbe, welche beim Erhitzen auf 100° in ein helleres Roth übergeht. Die Analyse der auf diese Weise erhaltenen Wismuthverbindungen lassen auf eine bestimmte Zusammensetzung derselben nicht schliessen.

Ich stellte daher das Pyridinbetaïnwismuthjodid unter Berücksichtigung der von K. Kraut[1]) gemachten Erfahrungen mit Hilfe einer nach der Vorschrift von Jörgensen[2]) bereiteten Kaliumwismuthjodidlösung dar; nur nahm ich bei Bereitung der letzteren eine etwas grössere Menge von Salpetersäure, um die zur Bindung der freien Base nöthige Menge an Jodwasserstoffsäure zu erhalten. Beim Vermischen dieses Reagens mit der für die Verbindung $C_5H_5N.CH_2.COO.HJ.BiJ_3$ berechneten Menge 3procent. wässriger Pyridinbetaïnlösung entsteht ein Niederschlag von leuchtend hellrother Farbe, der unter dem Mikroskop kleine Blättchen zeigt. An der Luft getrocknet nimmt die Verbindung kupferrothe Farbe und Glanz an, gepulvert ist sie von prächtig scharlachrother Farbe. Beim Auswaschen mit Wasser zersetzt sie sich theilweise und wird matt. Sie löst sich in wässrigem Alkohol in der Hitze ziemlich leicht und fällt beim Erkalten in glänzenden, mit blossem Auge deutlich sichtbaren Blättchen wieder aus. Die durch Umkrystallisiren heller gewordene Farbe des Doppelsalzes geht allmählich wieder in die dunkler kupferrothe der aus wässriger Lösung gefällten Verbindung über. Bei 100° getrocknet nimmt die Wismuthverbindung unter Wasserverlust eine dunkelrothbraune Farbe an.

Analyse:

1. 0,5327 Grm. über H_2SO_4 getrockneter Substanz gaben 0,5636 Grm. AgJ und 0,1381 Grm. Bi_2O_3.

[1]) und [2]) Ann. Chem. **210**, 310.

2. 0,4499 Grm. Substanz nahmen bei 100° um 0,0167 Grm. ab und gaben 0,4734 Grm. AgJ und 0,1169 Grm. Bi_2O_3.

3. 0,3406 Grm. Substanz nahmen bei 100° um 0,0127 Grm. ab.

	Ber. für $C_7H_7NO_2 . HJ . BiJ_3 + 2H_2O$:	Gefunden:	
H_2O	3,61	3,73	3,71 %
J	57,34	57,11	56,87 „
Bi	23,48	23,24	23,29 „.

Als der zweckmässigste Weg der Analyse dieses Wismuthsalzes erweist sich die von Jörgensen[1]) angegebene Methode des Kochens mit Ammoniumcarbonat und Bestimmung des Jods als Jodsilber im Filtrat. Das geglühte Wismuthoxyd enthält zwar stets geringe Mengen von Jod, doch habe ich das Gewicht desselben nach 10 Minuten langem Kochen der Verbindung mit Ammoniumcarbonat stets geringer als 1 Milligrm. gefunden.

Das durch Schwefelwasserstoff aus der salzsauren Lösung des Doppelsalzes ausgefällte Wismuthsulfid enthält dagegen grössere Mengen von Jod; ebenso wenig gelingt es, durch Kochen der Verbindung mit salpetersaurer Silbernitratlösung das Jod quantitativ auszufällen.

III. Einwirkung von Chloressigsäure auf Pyridin.

Der nach dem von Gerichten'schen Verfahren durch Einwirkung von Pyridin (10 Grm.) auf Chloressigsäure (20 Grm.) erhaltene Krystallbrei lässt sich nur schwer von der Mutterlauge, welche noch grössere Mengen des Pyridinbetaïnchlorhydrates enthält, befreien; da ferner in Folge des Ueberschusses von Chloressigsäure das erhaltene Produkt sehr hygroskopisch ist, so entsteht durch theilweises Zerfliessen desselben während des Absaugens ein weiterer Verlust. Zerreibt man aber den Krystallbrei mit 96 procent. Alkohol, so wird die Filtration wesentlich beschleunigt, und man erhält auf diese Weise das Pyridinbetaïnchlorhydrat sogleich als eine rein weisse Krystallmasse. Die weiteren Mengen desselben werden nach dem Eindampfen des Filtrates in harten Krusten erhalten.

Bei Anwendung gleicher Mengen von Pyridin und Chloressigsäure ist das Endprodukt vollkommen fest; es gelingt

[1]) Ann. Chem. **210**, 312.

auch ohne Mühe die heftige Reaction, welche beim Erhitzen eines solchen Gemisches sehr leicht eintritt und sich in starker Braunfärbung desselben und Entwicklung stechend riechender, weisser Dämpfe äussert, dadurch zu vermeiden, dass man während des Digerirens auf gelinde kochendem Wasserbade die Flüssigkeit stetig umrührt und die Porzellanschale von Zeit zu Zeit durch kaltes Wasser abkühlt. Das Gemisch darf während des Erwärmens nur eine citronengelbe Farbe annehmen; denn sobald die Farbe in Rothgelb übergegangen ist, kann man den Verlauf der Reaction in der erwähnten heftigen Weise nicht mehr hindern.

Die Flüssigkeit wird nach jedesmaligem Erkalten dickflüssiger und zäher und erstarrt wärend des Umrührens mit einem Glasstabe zu einer festen, fast weissen Krystallmasse, die in heissem Alkohol sich nur langsam löst. Schneller geht dieselbe in Lösung, wenn man sie nach vorherigem Zerreiben mit wenig Wasser in heissen Alkohol einträgt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein grosser Theil der Verbindung in vollkommen farblosen, sehr grossen Krystallen ab; die weiteren Portionen derselben werden durch wiederholtes, theilweises Eindampfen des Filtrates gewonnen. Trotzdem sich dieses bei längerem Erhitzen dunkelbraun färbt, gelingt es doch leicht, die Verbindung in nur weingelber Farbe aus ihm zu erhalten, wenn man durch rasches Abkühlen und Umrühren die Flüssigkeit zwingt, möglichst kleine Krystalle auszuscheiden, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol farblos werden.

Auf diese Weise erhielt ich z. B. aus 100 Grm. Pyridin und 100 Grm. Chloressigsäure 126 Grm., ein zweites Mal aus 200 Grm. Pyridin und der gleichen Menge Chloressigsäure 278,5 Grm. farblose Substanz.

Die weitere Untersuchung ergab allerdings, dass dieselbe ein Gemenge von neutralem und basischem Chlorhydrat des Pyridinbetaïns war — auf die letztere Verbindung werde ich sogleich näher eingehen — und zwar waren die zuerst ausgefallenen Theile fast reines basisches Salz, die weiteren Portionen enthielten basisches, wie neutrales Salz, und die letzten reines neutrales Salz.

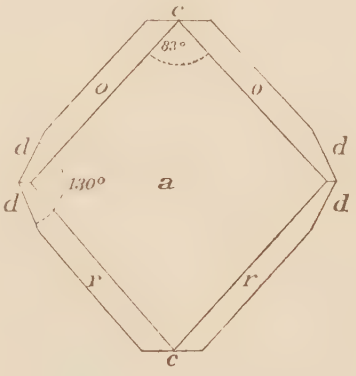
Zur Ueberführung der Gesammtmenge in das neutrale

Salz hat man nur nöthig, das durch Einwirkung von Pyridin auf Chloressigsäure erhaltene Produkt statt mit Wasser, mit Salzsäure im geringen Ueberschuss zu verreiben.

Aus den letzten Mutterlaugen schieden sich nach tagelangem Stehen in Krystallisationsschalen auffallend grosse, gut ausgebildete Krystalle des neutralen Pyridinbetaïnchlorhydrates aus. Herrn Dr. Scheibe, welcher die Güte hatte, dieselben einer eingehenden krystallographischen Untersuchung zu unterziehen, verfehle ich nicht an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

„Die Substanz krystallisirt monoklin. Die bis 3 Cm. grossen Krystalle von weingelber Farbe sind dünntaflig nach der Querfläche und erhalten durch das Auftreten der schmalen Hemipyramiden o und r rhombischen Umriss.[1]) Die Flächen sind meist etwas gerundet. Das Axenverhältniss ist $a : b : c = 0{,}8827 : 1 : 1{,}1291$. $\beta = 72° 48'$.

Folgende Gestalten wurden beobachtet: $a = \infty P \breve{\infty} (100)$, $c = 0P(001)$, $o = -P(111)$, $r = +P(11\bar{1})$, $d = 2P \breve{\infty} (021)$. Ausser der Querfläche sind sämtliche Gestalten nur untergeordnet ausgebildet. Nach den Flächen von $P \breve{\infty} (011)$ ist vollkommene Spaltbarkeit vorhanden, doch sind diese Flächen als ursprüngliche Krystallflächen nicht beobachtet worden. Die Ebene der optischen Axe steht senkrecht auf der Symmetrieebene. Die erste Mittellinie tritt schief auf der Querfläche aus und liegt im stumpfen Winkel β. Im Adam-Schneider'schen Axenwinkelapparat zeigen Platten nach der Querfläche ein Axenbild.



Die nebenstehende Figur giebt eine Projection der Gestalten auf eine senkrecht auf Axe a stehende Ebene."

IV. Basische Salze des Pyridinbetaïns.

Basisches Pyridinbetaïnchlorhydrat,

$$C_7H_7NO_2 . HCl + C_7H_7NO_2 . H_2O.$$

Die als basisches Salz des Pyridinbetaïnchlorhydrates bezeichnete

[1]) Der spitze Winkel des Rhombus ist 83° etwa.

Verbindung krystallisirt aus Alkohol in grossen, breiten, gewöhnlich nur einseitig ausgebildeten Krystallen; dieselben sind farblos und glasglänzend. An der Luft zerfliessen sie nicht, werden aber weiss und weniger durchsichtig, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern. Beim schnellen Auskrystallisiren erhält man die Substanz in langen, feinen Prismen. Sie schmilzt bei 159° unter Zersetzung, löst sich in Wasser und in heissem Alkohol sehr leicht. Mit dem neutralen Salz gemeinsam in heissem Alkohol gelöst, fällt sie beim Erkalten desselben zuerst aus. In Aether ist sie unlöslich. Die wässrige Lösung des Salzes reagirt sauer; beim Erhitzen mit Natronlauge, gegen Natriumamalgam und Bromwasser verhält es sich wie das Pyridinbetaïnchlorhydrat.

Mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, geht es, wie der Schmelzpunkt und die Analyse des erhaltenen Körpers beweisen, vollständig in das Pyridinbetaïnchlorhydrat über. Der Schmelzpunkt liegt bei 202°—205°.

Analyse:

0,2226 Grm. Substanz gaben AgCl = 0,1842 Grm. = 20,47 % Cl.
Berechnet für das neutrale Salz = 20,46 % Cl.

Mit Platinchlorid giebt es nur ein dem salzsauren Pyridinbetaïnplatinchlorid identisches Doppelsalz.

Die Analyse des Platinsalzes ergab:

1. 0,3150 Grm. Substanz gaben 0,0890 Grm. Pt.
2. 0,2454 Grm. Substanz gaben 0,2215 Grm. CO_2 u. 0,0572 Grm. H_2O.

	Ber. für $(C_7H_7NO_2 . HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	28,44	28,25 %
C	24,59	24,62 „
H	2,34	2,59 „.

Durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd wird aus der Verbindung Pyridinbetaïn frei gemacht.

Diese Versuche, sowie die Reactionen des Körpers beweisen, dass ein Chlorhydrat des Pyridinbetaïns vorliegt, welches sich nur durch einen geringeren Gehalt an Salzsäure von dem neutralen Salz unterscheidet. Es ist demnach eine Molecularverbindung von Pyridinbetaïn mit dessen Chlorhydrat. Nach dem Ergebniss der Analyse hat dieselbe die Formel:

$$C_7H_7NO_2 . HCl + C_7H_7NO_2 . H_2O.$$

Auffallend ist nur, dass während die freie Base des Pyridin-

betaïns ihren Wassergehalt schon unter 100° abgiebt, das basische Salz beim Erhitzen auf 100° weniger an Gewicht verliert, als einem Molekül Wasser entspricht; auf 110° erhitzt ist dagegen der Verlust in Folge theilweiser Zersetzung der Verbindung grösser.

Analyse:

1. 0,1932 Grm. Substanz gaben 0,3610 Grm. CO_2 u. 0,0945 Grm. H_2O.
2. 0,2309 Grm. Substanz gaben 0,4335 Grm. CO_2 u. 0,1135 Grm. H_2O.
3. 0,2572 Grm. Substanz gaben 0,4813 Grm. CO_2 u. 0,1256 Grm. H_2O.
4. 0,2238 Grm. Substanz gaben 0,0991 Grm. AgCl.
5. 0,4602 Grm. Substanz gaben 0,2017 Grm. AgCl.
6. 0,4673 Grm. Substanz gaben 0,2046 Grm. AgCl.
7. 0,4603 Grm. Substanz gaben 0,2012 Grm. AgCl.
8. 0,3924 Grm. Substanz gaben 27,8 Ccm. N bei 19,6° u. 761 Mm. Bar.
9. 0,4603 Grm. Substanz gaben 33,1 Ccm. N bei 17,7° u. 761 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_7H_2NO_2.HCl + C_7H_7NO_2.H_2O$:	Gefunden:			
Cl	10,81	10,95	10,84	10,83	10,81 %
C	51,14	50,96	51,20	51,04 %	
H	5,18	5,43	5,46	5,43 „	
N	8,52	8,13	8,33 % .		

Die Entstehung des basischen Salzes bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf überschüssiges Pyridin ist nur so zu erklären, dass einem Theil des zunächst gebildeten Pyridinbetaïnchlorhydrates durch das frei bleibende Pyridin die Hälfte der Salzsäure entzogen wird, und so neben salzsaurem Pyridin das basische Salz obiger Formel entsteht.

Zur Bestätigung dieser Annahme wurde daher die Einwirkung des Pyridins auf Pyridinbetaïnchlorhydrat untersucht. Dampft man eine alkoholische oder wässrige Lösung des letzteren auf dem Wasserbade mit Pyridin im Ueberschuss ein und krystallisirt den erhaltenen, sehr zerfliesslichen Rückstand aus wässrigem Alkohol um, so erhält man eine dem basischen Salz in jeder Beziehung ähnliche Verbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 159°.

Analyse:

0,4222 Grm. Substanz gaben 0,1850 Grm. AgCl = 10,84 % Cl.
Berechnet = 10,81 „ Cl.

In gleicher Weise wie das Pyridin wirken Picolin und Ammoniak auf Pyridinbetaïnchlorhydrat ein. Ferner entsteht

das basische Salz auch, wenn man ein Gemisch gleicher Moleküle des Pyridinbetaïnchlorhydrates und der freien Base aus Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse des so erhaltenen Körpers ergab:

0,4380 Grm. Substanz gaben 0,1901 Grm. AgCl = 10,74 % Cl.
Verlangt = 10,81 „ Cl.

Uebrigens erhielt ich selbst nach dem v. Gerichten'schen Verfahren zur Darstellung des salzsauren Pyridinbetaïns, also bei Gegenwart überschüssiger Chloressigsäure, eine geringe Menge dieses basischen Salzes, welches nach dem Ausfallen des neutralen Salzes auf Zusatz von Alkohol und Aether zu dem wässrigen Filtrat sich ausschied. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Verbindung lag gleichfalls bei 159°.

0,2072 Grm. Substanz gaben 0,3884 Grm. CO_2 u. 0,0988 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	51,14	51,12 %
H	5,18	5,30 „ .

Quecksilberdoppelsalz des basischen Pyridinbetaïnchlorhydrates,

$$[C_7H_2NO_2 . HCl + C_7H_7NO_2 . H_2O] . 4HgCl_2.$$

Versetzt man eine alkoholische Lösung von basischem Pyridinbetaïnchlorhydrat (1 Mol.) mit einer gleichfalls alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid (2 Mol.), so entsteht eine weisse Trübung, welche sich nach kurzer Zeit in Form eines gelblichen Syrups zu Boden setzt. Von dem Alkohol durch Abgiessen befreit, löst sich derselbe leicht in heissem Wasser und fällt beim Erkalten in Blättchen aus. Bei der Untersuchung ergab sich, dass durch Umkrystallisiren aus Wasser der Gehalt an Quecksilberchlorid bis zu einem constanten Werthe stieg, welcher der Formel entspricht:

$$[C_7H_7NO_2 . HCl + C_7H_7NO_2 . H_2O] . 4HgCl_2.$$

Dieselbe Verbindung erhält man sofort in reinem Zustande, wenn man in eine heiss gesättigte Lösung von 4 Mol. Quecksilberchlorid 1 Mol. des basischen Salzes einträgt. Die beim Erkalten sich ausscheidende Verbindung krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen von unregelmässiger Gestalt; sie schmilzt bei 134°.

Analyse:

1. 0,5557 Grm. Substanz gaben 0,3635 Grm. HgS u. 0,5043 Grm. AgCl.
2. 0,5015 Grm. Substanz gaben 0,3283 Grm. HgS.

	Ber. für obige Formel:	Gefunden:	
Hg	56,64	56,39	56,43 %
Cl	22,62	22,45 %.	—

Basisches Pyridinbetaïnbromhydrat,

$C_7H_7NO_2 . HBr + C_7H_7NO_2 . H_2O$.

Das basische Bromhydrat kann nach denselben Methoden aus dem Pyridinbetaïnbromhydrat erhalten werden, wie das basische Chlorhydrat aus dem neutralen. Es entsteht demnach durch Einwirkung von Pyridinbasen oder auch Ammoniak auf das neutrale bromwasserstoffsaure Salz. Bei Anwendung von Ammoniak lässt sich das entstehende Ammoniumchlorid nur schwierig von dem basischen Salz trennen. Ferner scheidet sich die Verbindung beim Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung von gleichen Molekülen Pyridinbetaïns und neutralen bromwasserstoffsauren Salzes aus.

Die Verbindung krystallisirt in langen und breiten Blättchen. Aus heiss gesättigter, alkoholischer Lösung fällt sie in sehr dünnen Blättchen, welche sich strahlig nach beiden Seiten verzweigen und nach der Mitte verjüngen. Beim Beschleunigen der Krystallisation durch Abkühlen der Flüssigkeit und Umrühren mit einem Glasstabe wird sie in nadelförmigen, feinen Prismen erhalten. Gegen Lösungsmittel verhält sie sich, wie das entsprechende Chlorhydrat.

Bei ungefähr 170° beginnt sie sich zu zersetzen unter Braunfärbung; die Farbe geht allmählich in Schwarz über. Die wässrige Lösung des Salzes reagirt sauer.

Analyse:

1. 0,2502 Grm. Substanz gaben 0,4158 Grm. CO_2 u. 0,1070 Grm. H_2O. Verlust an Wasser bei 110° = 0,0123 Grm.
2. 0,3189 Grm. Substanz gaben 0,1600 Grm. AgBr. Verlust bei 110° = 0,0154 Grm.

	Berechnet für $C_5H_5N . CH_2 . COO . HBr + C_5H_5N . CH_2 . COO . H_2O$:
C	45,04 %
H	4,56 „
Br	21,44 „
H_2O	4,83 „.

	Gefunden:	
C	45,32 %	—
H	4,75 „	—
Br	21,35 „	—
H_2O	4,92 „	4,83 %.

Basische Salze von anderen Betaïnen sind, soviel ich weiss, bisher nur zwei bekannt, das basische Jodid des Triäthylglycocolls und das basische Jodid des Trimethyl-α-Propiobetaïns; ersteres ist von A. W. von Hofmann[1]), letzteres von F. W. Brühl[2]) gefunden worden. Da sie aus einem Molekül der freien Basen und 1 Mol. ihrer jodwasserstoffsauren Salze bestehen, entsprechen sie den oben erwähnten basischen Salzen des Pyridinbetaïns. Beide sind nur durch directe Vereinigung der Betaïne mit der Säure erhalten worden; von den übrigen zur Darstellung der basischen Salze führenden Methoden ist noch keine erwähnt.

V. Einwirkung von Brom auf Pyridinbetaïn.

Leitet man Bromdämpfe über eine concentrirte wässrige Lösung von Pyridinbetaïn, oder versetzt man eine solche Lösung mit Bromwasser, so entsteht ein in rothen, langen Prismen krystallisirender Körper, der beim Erwärmen auf 100° oder nach tagelangem Stehen an der Luft das addirte Brom leicht abgiebt. Dasselbe geschieht beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung; die zuerst dunkel rothbraun gefärbte Flüssigkeit wird bald gelb und hinterlässt beim Eindampfen einen krystallinischen Rückstand. Aus Alkohol umkrystallisirt, fällt derselbe in rhombischen Blättchen nieder, die bei 198° schmelzen und deren Bromgehalt mit dem für Pyridinbetaïnbromhydrat berechneten Werthe übereinstimmt.

Um die Einwirkung bestimmter Mengen von Brom auf Pyridinbetaïn zu untersuchen, schloss ich 5 Grm. des letzteren, in 20 Ccm. Wasser gelöst, mit 4 Grm. Brom in eine Röhre ein und erhitzte dieselbe auf 100°. Die aufsteigenden Blasen des lebhaft siedenden Broms wurden sofort von der wässrigen Lösung absorbirt, und nach etwa 10 Minuten war die ganze

[1]) Jahresber. Chem. 1862, S. 333.
[2]) Ber. 9, 40.

Menge des Broms gelöst; die Flüssigkeit zeigte rothgelbe Farbe. Nach dem Oeffnen der Röhre wurde die Lösung auf dem Wasserbade concentrirt. Die hierbei sich dunkler färbende Flüssigkeit hinterlässt einen beim Erkalten krystallinisch sich ausscheidenden Rückstand. Beim Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol scheiden sich lange, glasglänzende Prismen aus. Die Verbindung beginnt bei 163° sich zu färben, wird bei 170° braun und darüber erhitzt schwarz.

Analyse:
0,3975 Grm. Substanz gaben 0,1992 Grm. AgBr = 21,32 % Br.
Berechnet für bas. Bromhydrat = 21,44 „ Br.

Das Filtrat von dem basischen bromwasserstoffsauren Pyridinbetaïn wurde bis zur Krystallisation eingedampft. Aus der concentrirten Lösung fiel neben geringen Mengen des basischen Salzes noch eine zweite Verbindung aus, welche mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt in rhombischen, matten Blättchen mit der für das Pyridinbetaïnbromhydrat charakteristischen Streifung ausfiel. Auch der Schmelzpunkt und das Resultat der Analyse stimmen mit den für diese Verbindung gefundenen und berechneten Zahlen überein.

Der Schmelzpunkt lag bei 118°.

Analyse:
0,4193 Grm. Substanz gaben 0,3584 Grm. AgBr = 36,37 % Br.
Berechnet für Pyridinbetaïnbromhydrat = 36,70 „ Br.

Durch Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung von Pyridinbetaïn in der Hitze entsteht somit neben dem Pyridinbetaïnbromhydrat auch das entsprechende basische Salz, trotzdem die Menge des angewandten Broms in diesem Falle mehr als hinreichend war, alles Betaïn in das neutrale Salz zu verwandeln.

VI. Basische Zersetzungsprodukte des Pyridinbetaïns.

Das Pyridinbetaïnchlorhydrat zerfällt beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt theilweise in Pyridin, Methylchlorid und Kohlensäure unter Bildung eines basischen Destillates, in welchem v. Gerichten neben Pyridin noch homologe Glieder

desselben vermuthet. Nach der Formel des Pyridinbetaïnchlorhydrates könnte man eine glatte Zersetzung desselben in Kohlensäure und Picolinchlorhydrat erwarten:

$$C_5H_5N\begin{matrix}CH_2 \cdot COOH \\ Cl\end{matrix} = C_5H_4(CH_3)N \cdot HCl + CO_2.$$

Nach dieser Richtung wurden zahlreiche Versuche mit dem salzsauren Pyridinbetaïn, dem basischen Chlorhydrat und der freien Base angestellt, indem dieselben in geschlossenen Röhren für sich über ihren Zersetzungspunkt erhitzt oder mit Natronlauge oder Aetzbaryt bei 100°, 150° und 230°—240° digerirt wurden.

Die Reactionsgemische der genannten Verbindungen mit den anorganischen Basen haben stets dunkelbraune Farbe und zeigen durch das starke Aufbrausen beim Uebergiessen mit Säuren an, dass die Kohlensäure aus dem Pyridinbetaïn durch starke Basen schon bei 100° abgespalten wird. Aus den mit Wasser aufgenommenen Reactionsgemischen wurden durch Einleiten heisser Wasserdämpfe die Basen übergetrieben, welche in dem Destillate immer nur in geringen Mengen vorhanden waren. Die Analysen ihrer Quecksilber- und Platindoppelsalze ergaben, dass bei allen diesen Versuchen Pyridin allein vorlag.

Eine bessere Ausbeute an basischen Zersetzungsprodukten erhielt ich beim Erhitzen des neutralen oder basischen Pyridinbetaïnchlorhydrates für sich auf 230°—240°. 45 Grm. des basischen Salzes, in vier Röhren vertheilt, wurden $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden auf die angegebene Temperatur erhitzt. Das erhaltene schwarzbraune, halbfeste Produkt löste sich leicht in Wasser und roch stark nach Pyridin. Die wässrigen vereinten Lösungen wurden nach Zusatz von Kalilauge destillirt; im Destillate wurden die Basen in einer Menge von 4 - 5 Grm. durch festes Aetzkali abgeschieden. Auch bei diesem Versuch war nur reines Pyridin entstanden. Die Abwesenheit homologer Basen wurde durch die Untersuchung der Platindoppelsalze des erhaltenen Produktes bewiesen. Zu dem Zwecke versetzte ich einen Theil des nicht mit Kalilauge in Berührung gekommenen Destillates mit HCl und Platinchlorid im Ueberschuss. Die Platindoppelsalze wurden durch fractionirte

Krystallisation möglichst vollständig gewonnen; die erhaltenen drei Portionen wurden gesondert untersucht.

Analyse:

1. 0,3900 Grm. Substanz gaben 0,1336 Grm. Pt.
2. 0,2904 Grm. Substanz gaben 0,0996 Grm. Pt.
3. 0,2245 Grm. Substanz gaben 0,0771 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_5H_5N.HCl)_2.PtCl_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Pt	34,25	34,26	34,30	34,34 %.

Schmelzpunkt (nach Königs):		Gefunden:		
	236°	238°	238°	237°.

Die angestellten Versuche führen zu dem Resultat, dass bei der Zersetzung der Pyridinbetaïnchlorhydrate, soweit hierbei überhaupt Pyridinbasen entstehen, Pyridin allein gebildet wird, dass im übrigen aber durch Erwärmen auf 230°—240°, sowie beim Behandeln mit starken anorganischen Basen bei höheren Temperaturen eine tiefere Zersetzung der genannten Verbindungen stattfinden muss.

VII. Oxydation des Pyridinbetaïns mit Kaliumpermanganat.

Versetzt man eine wässrige, etwa 4 procent. Lösung von Pyridinbetaïnchlorhydrat mit Kaliumpermanganat in fester Form, so tritt bei gelinder Erwärmung der Flüssigkeit starkes Schäumen und reichliche Kohlensäureentwicklung ein.

Nach Beendigung der heftigen Reaction wird das Gemisch am Rückflusskühler bis zum Sieden erhitzt, und werden so lange weitere Mengen des Oxydationsmittels eingetragen, bis die rothe Farbe der Flüssigkeit nur noch langsam verschwindet.

Lässt man gleiche Mengen von Pyridinbetaïnchlorhydrat und Kaliumpermanganat auf einander einwirken, so enthält das sauer reagirende Filtrat noch grössere Mengen des Pyridinbetaïns, welches dem nach dem Eindampfen der Lösung bleibenden Rückstand durch absoluten Alkohol in Form der freien Base entzogen wird. Zur vollständigen Oxydation des Chlorhydrates sind für 20 Grm. desselben etwa 70 Grm. Kaliumpermanganat erforderlich. Das Filtrat zeigt alsdann alkalische Reaction und starken Pyridingeruch. Mit Quecksilber-

chlorid giebt es sofort einen in weissen, glänzenden Nadeln krystallisirenden Niederschlag, der bei 189°—190° unter Schwarzfärbung schmilzt.

Analyse:

0,4158 Grm. Substanz gaben 0,2974 Grm. HgS u. 0,3686 Grm. AgCl.

	Ber. f. $2C_5H_5N.3HgCl_2$:	Gefunden:
Hg	61,79	61,62 %
Cl	21,94	21,93 „ .

Ein Theil des Filtrates wurde destillirt; im Destillat liess sich auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid nur salzsaures Pyridinplatinchlorid nachweisen.

Dampft man einen weiteren Theil des Filtrates auf Zusatz von etwas Kalilauge ein, bis der Geruch nach Pyridin vollkommen verschwunden ist, und neutralisirt mit Salzsäure, so lässt sich aus dem erhaltenen Rückstand keine organische Substanz mehr extrahiren.

Kaliumpermanganat führt also das Pyridinbetaïn unter Abspaltung und Oxydation der Gruppe $CH_2.COOH$ vollständig in Pyridin über.

VIII. Reduction des Pyridinbetaïns durch Natriumamalgam.

v. Gerichten[1]) erwähnt in seiner schon mehrfach citirten Abhandlung über das Pyridinbetaïn eine prachtvolle Farbenreaction desselben, mit deren Untersuchung er sich jedoch nicht weiter beschäftigt hat. Er sagt darüber: „Die wässrige Lösung des Pyridinbetaïnchlorhydrats färbt sich bei Einwirkung von Natriumamalgam intensiv blau. Diese Färbung verschwindet beim Schütteln mit Luft, tritt aber beim Erwärmen wieder hervor. Beim Wiederholen dieser Operation wird die Flüssigkeit schliesslich beim Erwärmen nur noch schwach grün. Zinkstaub und Kalilauge geben in der wässrigen Lösung des Pyridinbetaïnchlorhydrates keine Färbung; beim Stehen an der Luft färbt sich dieselbe aber vorübergehend blau.“

Die Reaction verläuft in der heissen, wässrigen Lösung etwas anders, als wenn man die Reduction in der kalten Lösung vor sich gehen lässt. In der Wärme wirkt Natrium-

[1]) Ber. **15**, 1251.

amalgam in der oben erwähnten Weise, beim Erkalten nimmt aber die wässrige Lösung eine prachtvolle, purpurviolette Farbe an, welche nach mehreren Stunden beim ruhigen Stehen in braun übergeht; beim Erhitzen wird sie wieder blau.

Lässt man Natriumamalgam in der Kälte einwirken, so scheidet sich in der ziemlich concentrirten wässrigen Lösung ein amorpher, flockiger Niederschlag von gelblich-weisser Farbe aus. Filtrirt man denselben ab, so nimmt das Filtrat auf weiteren Zusatz von Natriumamalgam, sobald die Reaction alkalisch geworden ist, eine schwach grüne Farbe an, welche schnell durch blau in die erwähnte purpurviolette übergeht. Die Ausscheidung des amorphen Körpers wird verhindert, wenn man vor der Reduction die Lösung des Pyridinbetaïnchlorhydrates alkalisch macht. Auch wird aus der wässrigen Lösung des Chlorids vom Pyridinbetaïnäthylester, welcher dieselbe Farbenreaction zeigt, keine derartige Verbindung durch Natriumamalgam gefällt.

1. Amorpher, durch Reduction erhaltener Körper.

Zur näheren Untersuchung des amorphen Körpers wurden 20 Grm. des Pyridinbetaïnchlorhydrates in etwa 75 Ccm. Wasser gelöst und allmählich mit Natriumamalgam versetzt; schon nach kurzer Zeit setzen sich grosse, gelblich-weisse Flocken ab. Das Filtrat gab, so lange seine Reaction noch sauer war, weitere Mengen des Körpers. Die mit Hilfe einer Saugpumpe abfiltrirten Niederschläge wurden mit kaltem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die zuletzt ausfallenden Theile werden nach dem Abfiltriren besser erst getrocknet und dann mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat keine Reaction auf Salzsäure mehr giebt.

Die Löslichkeit des Körpers ist wesentlich bedingt durch die Art seiner Ausscheidung und seinen Feuchtigkeitsgehalt: in feuchtem Zustande oder aus fast neutral reagirenden Flüssigkeiten gefällt, löst es sich theilweise in Wasser, Alkalien und Säuren unter Braunfärbung der Lösungen, während er einmal getrocknet oder aus stark sauren Flüssigkeiten abgeschieden fast unlöslich ist. Eine vollständige Lösung desselben wird nur durch Salpetersäure erreicht: heisse verdünnte Salpeter-

säure löst ihn langsam, heisse concentrirte schnell und unter Zersetzung. Beim Eindampfen der salpetersauren Lösungen hinterbleibt eine gelbe, pulverisirbare Verbindung.

Der ursprünglich gelb-grün gefärbte, amorphe Körper wird beim Trocknen an der Luft braunschwarz. Bei 100° getrocknet schrumpft er stark zusammen, nimmt eine schwarze Farbe und anthracitähnlichen Glanz an; er lässt sich alsdann schwierig zu einem braunschwarzen Pulver zerreiben.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab ganz gut übereinstimmende Zahlen.

Analysen:

1. Präparat:

1. 0,1969 Grm. Substanz gaben 0,4380 Grm. CO_2 u. 0,1293 Grm. H_2O.
2. 0,2812 Grm. Substanz gaben 28,4 Ccm. N bei 19,6° u. 755,5 Mm. Bar.

2. Präparat:

1. 0,1982 Grm. Substanz gaben 0,4424 Grm. CO_2 u. 0,1280 Grm. H_2O.
2. 0,3711 Grm. Substanz gaben 37,1 Ccm. N bei 21,2° u. 754 Mm. Bar.

3. Präparat:

1. 0,2989 Grm. Substanz gaben 29,5 Ccm. N bei 19° u. 758 Mm. Bar.
2. 0,2848 Grm. Substanz gaben 28,9 Ccm. N bei 19,5° u. 757 Mm. Bar.

Gefunden:	1.	2.	3. Präparat.	
C	60,67	60,88 %	—	—
H	7,30	7,18 „	—	—
N	11,50	11,27	11,31	11,59 %.

Mit Natronkalk erhitzt, giebt der Körper Geruch nach Pyridin; zugleich bildet sich ein öliges Destillat, dessen wässrige Lösung mit Quecksilberchlorid einen amorphen Niederschlag giebt.

2. Durch Reduction erhaltene Base.

Die von dem amorphen Körper abfiltrirte Flüssigkeit wurde in der Hitze der weiteren Einwirkung von Natriumamalgam unterworfen, bis dieselbe eine intensiv blauviolette Farbe angenommen hatte. Zur vollständigen Reduction von etwa 15 Grm. Pyridinbetaïnchlorhydrat braucht man 22 Grm. Natriumamalgam, welches 8 % Natrium enthält. Nach Beendigung der Reaction wird die nach Pyridin riechende Lösung vom metallischen Quecksilber abgegossen und mit Salzsäure

angesäuert, nach deren Zusatz die violette Farbe allmählich in eine dunkelbraune übergeht. Auf dem Wasserbade eingedampft, bleibt ein schwarzer, an der Luft zerfliessender und zäh werdender Rückstand, der sofort mit absolutem Alkohol extrahirt wurde.

Das alkoholische Extract ist gelb bis braun gefärbt. War jedoch die wässrige Lösung beim Eindampfen alkalisch geworden, so ist das alkoholische Extract von intensiv blauer Farbe. Auch die saure alkoholische Lösung zeigt beim Eindampfen an den Rändern der Flüssigkeit blaue Streifen und nach dem vollständigen Verdunsten des Alkohols bleibt ein Rückstand von derselben Farbe, der in Alkohol und Wasser sich farblos löst. Zur Trennung des im Rückstand noch enthaltenen Natriumchlorids von der Base wurde derselbe noch einmal mit absolutem Alkohol extrahirt. Aus diesem alkoholischen Extract gelang es nicht eine krystallisirte Verbindung zu erhalten, doch giebt dasselbe mit Salzsäure und Platinchlorid einen gelben Niederschlag, welcher nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser sich klar in demselben löst und bei langsamem Erkalten in kleinen, nadelförmigen Prismen von orangerother Farbe sich ausscheidet. Bei schnellem Erkalten der wässrigen Lösung fällt die Verbindung dagegen als gelbes, amorphes Pulver. Das Platinsalz löst sich in heissem, namentlich Salzsäure enthaltendem Wasser sehr leicht und ist in absolutem Alkohol unlöslich. Es schmilzt bei 224°—225°. Seine wässrige Lösung färbt sich beim Kochen mit Natronlauge grünblau; eine rein blaue, sehr intensive Farbe erhält man, wenn man nach dem Ausfällen des Platins und Vertreiben des Schwefelwasserstoffs das Filtrat mit Alkalien erhitzt.

Analysen:

1. Präparat:

1. 0,2475 Grm. Substanz gaben 0,2301 Grm. CO_2 u. 0,0857 Grm. H_2O.
2. 0,3428 Grm. Substanz gaben 0,1022 Grm. Pt.

2. Präparat:

1. 0,2433 Grm. Substanz gaben 0,2242 Grm. CO_2 u. 0,0750 Grm. H_2O.
2. 0,3582 Grm. Substanz gaben 0,1065 Grm. Pt.

3. Präparat:

1. 0,2848 Grm. Substanz gaben 0,2635 Grm. CO_2 u. 0,0862 Grm. H_2O.
2. 0,3477 Grm. Substanz gaben 0,1034 Grm. Pt.

	Berechnet für		
	$(C_7H_{10}NOCl)_2PtCl_4$:	$(C_7H_{11}NOCl)_2PtCl_4$:	$(C_7H_{12}NOCl)_2PtCl_4$:
Pt	29,96	29,88	29,78 %
C	25,52	25,44	25,37 „
H	3,04	3,33	3,62 „.

Gefunden:	1.	2.	3. Präparat.
Pt	29,81	29,73	29,74 %
C	25,36	25,13	25,23 „
H	3,85	3,43	3,36 „.

Die Analyse des ersten Präparates stimmt sehr gut mit dem für das Platindoppelsalz der Verbindung $C_7H_{12}NOCl$ berechneten Werthen überein, während die für das 2. und 3. Präparat gefundenen Wasserstoffgehalte besser auf eine Verbindung von der Formel $C_7H_{11}NOCl$ passen. Jedenfalls scheint ein Körper $C_7H_{10}NOCl$, welcher dem Pyridincholin $C_5H_5N\begin{matrix}CH_2 \cdot CH_2(OH)\\Cl\end{matrix}$ isomer wäre und den man bei der Reduction des Pyridinbetaïns zunächst erwarten sollte, ausgeschlossen zu sein. In der That weicht auch das von mir dargestellte Platindoppelsalz in seinem Verhalten gegen Lösungsmittel und in seiner Krystallform von dem von F. Coppola[1]) erhaltenen salzsauren Pyridincholinplatinchlorid ab. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in rhomboïdalen Blättchen, während jenes in Alkohol unlöslich ist und aus Wasser in Prismen erhalten wird. Das Platindoppelsalz des Pyridincholins geht bei $^1/_2$ stündigem Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.48 in das des Pyridinmuscarins über, welches in orangegelben Nadeln krystallisirt. Denselben Oxydationsversuch nahm ich mit dem Platindoppelsalz der durch Reduction aus dem Pyridinbetaïn erhaltenen Verbindung vor. Die heisse Salpetersäure wirkte nur etwa 5 Minuten heftig auf dasselbe ein. Nach Beendigung der Reaction wurde die Lösung noch 25 Minuten erhitzt; beim Erkalten derselben schied sich eine in langgestreckten, rhombischen, Compassnadeln ähnlichen Blättchen krystallisirende Verbindung aus, welche sich in heissem Wasser ziemlich schwer, in verdünnter Salzsäure leicht löst. Aus dieser Lösung scheidet sie sich als gelber, krystallinischer

[1]) Gazz. chim. **15**, 331.

Niederschlag aus, bestehend aus mikroskopischen, schlecht ausgebildeten, schmalen Blättchen, welche gewöhnlich zu zweien kreuzweise übereinandergelagert sind und so schleifenartige Figuren bilden. Auch dieses Platindoppelsalz giebt beim Erhitzen mit Natronlauge intensiv blaue Farbe. Leider erhielt ich von demselben nicht eine zur Analyse ausreichende Menge, so dass es nicht möglich war festzustellen, ob durch die Oxydation eine neue Verbindung erhalten war oder nicht.

Um sicheren Aufschluss über die Identität oder Nichtidentität der von mir erhaltenen Verbindung mit dem Pyridincholin zu erhalten, habe ich eine geringe Menge des letzteren nach der Vorschrift von Coppola durch Erhitzen von Pyridin mit Aethylenchlorhydrin dargestellt. Schon nach 6stündigem Erwärmen auf 100°—106° erstarrt die in der Hitze noch leicht bewegliche, schwach gefärbte Flüssigkeit beim Erkalten sofort zu einer harten Krystallmasse, die sich nur langsam in heissem absolutem Alkohol löst. Aus diesem krystallisirt die Verbindung in dünnen, glänzenden Blättchen. Beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung mit Natronlauge tritt keine Blaufärbung ein. Natriumamalgam dagegen erzeugt sofort dieselbe Farbenreaction, wie sie beim Pyridinbetaïnchlorhydrat beschrieben ist. Dieses gleichartige Verhalten des Natriumamalgams gegen Pyridincholin und Pyridinbetaïn beweist, dass bei der Reduction des Pyridinbetaïns zunächst Pyridincholin entsteht. In welcher Weise das Reductionsmittel weiter auf Pyridincholin wirkt, das zu ermitteln, soll weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Kapitel II. β-Picolinbetaïn.

Zur Darstellung der Betaïne von Picolinen nach den Methoden von A. W. von Hofmann und Liebreich wählte ich von den drei existirenden Methylpyridinen das β-Methylpyridin oder β-Picolin, weil dieses frei von den isomeren Verbindungen, wenn auch mit geringer Ausbeute, nach der Zanoni-Hesekiel'schen[1]) Synthese erhalten werden kann.

Nach Hesekiel werden 10 Grm. Acetamid mit 32 Grm. Glycerin und 25—27 Grm. Phosphorsäureanhydrid 24 Stunden

[1]) Ber. 18, 910 u. 3091.

auf dem Sandbade digerirt, darauf mit Wasser und Alkali versetzt und destillirt; die so erhaltene Base wird nach dem Trocknen mit festem Aetzkali fractionirt. Die Ausbeute beträgt nur etwa 3% des angewandten Acetamids. Nach meinen Versuchen habe ich gefunden, dass ein 24stündiges Digeriren auf dem Sandbade überflüssig ist; es genügte ein 6—8stündiges Erwärmen zur Erzielung der erwähnten Ausbeute vollkommen. Den Siedepunkt der Base fand ich zwischen 141°—143° liegend.

I. Einwirkung von Chloressigsäure auf β-Picolin.

β-Picolinbetaïnchlorhydrat, $C_6H_7N\begin{matrix}CH_2.COOH\\Cl\end{matrix}$.

Erwärmt man gleiche Theile von β-Picolin und Chloressigsäure, welches Verhältniss den Molekulargewichten der beiden Verbindungen entspricht, auf dem Wasserbade, so verläuft die Reaction in derselben Weise wie beim Pyridin; doch habe ich eine so heftige Einwirkung, wie sie beim Digeriren von Pyridin mit Chloressigsäure leicht eintritt, beim Picolin niemals wahrgenommen.

Auch hier färbt sich das Gemisch zunächst reingelb und geht allmählich in gelbroth über. Beim Abkühlen in Wasser wird es zu einer sehr zähen, syrupösen Masse, welche beim nochmaligen Erwärmen zu einem festen Krystallbrei erstarrt. Derselbe wurde aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung fiel das β-Picolinbetaïnchlorhydrat in vierseitigen, langgestreckten, mehr oder weniger breiten Prismen mit je einer Endfläche aus; die Krystalle sind farblos und glasglänzend.

Beim Eindampfen einer wässrigen Lösung der freien Base des β-Picolinbetaïns mit überschüssiger Salzsäure erhielt ich nach längerem Stehen der concentrirten Lösung über Aetzkali dasselbe Salz als harte, glasartige Masse, welche aus sehr grossen, langen und dicken Krystallen bestand.

Die Verbindung ist in kaltem, absolutem Alkohol schwer löslich, in heissem Alkohol dagegen und in Wasser sehr leicht, in Aether unlöslich. Sie fällt aus den alkoholischen Lösungen

durch genügenden Zusatz von Aether sehr leicht als krystallinisches, weisses, an der Luft zerfliessliches Pulver aus.

Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässrige Lösung des β-Picolinbetaïnchlorhydrates tritt keine besondere Reaction auf; es erscheint nur dieselbe gelbe Farbe, welche beim Kochen des Salzes mit Natronlauge entsteht. Bromwasser erzeugt in der concentrirten, wässrigen Lösung eine gelbrothe Trübung.

In verdünnten Lösungen erzeugen Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure weisse Niederschläge, welche im Ueberschuss der Fällungsmittel sehr schwer löslich sind. Auf Zusatz von Kaliumquecksilber- und Kaliumcadmiumjodid entstehen weisse Trübungen, welche sich beim Schütteln der Flüssigkeiten schnell in Form gelber, öliger Tropfen zu Boden setzen. Kaliumwismuthjodid bewirkt einen amorphen Niederschlag von leuchtend hellrother Farbe.

Das β-Picolinbetaïnchlorhydrat schmilzt bei 189° unter Zersetzung.

Analyse:

1. 0,1188 Grm. Substanz gaben 0,2224 Grm. CO_2 u. 0,0594 Grm. H_2O.
2. 0,2101 Grm. Substanz gaben 13,6 Ccm. N bei 14° u. 761,5 Mm. Bar.

	Ber. f. $C_8H_9NO_2 . HCl$:	Gefunden:
C	51,20	51,06 %
H	5,33	5,56 „
N	7,47	7,63 „ .

Die Ausbeute dieses Salzes ist bei der Darstellung aus Chloressigsäure und β-Picolin eine sehr gute, wenn man die in den alkoholischen Mutterlaugen noch enthaltenen Mengen der Verbindung durch Aether ausfällt.

Salzsaures β-Picolinbetaïnplatinchlorid, $(C_8H_9NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$.

Beim Versetzen einer wässrigen Lösung des β-Picolinbetaïnchlorhydrates mit Platinchlorid fällt ein orangegelber Niederschlag, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in kleinen, sechsseitigen Tafeln erhalten wird. Sie sind von matt orangerother Farbe, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich. Die Verbindung zersetzt sich bei 222°.

Analyse:

1. 0,3940 Grm. Substanz gaben 0,1089 Grm. Pt.
2. 0,2229 Grm. Substanz gaben 0,2176 Grm. CO_2 u. 0,0684 Grm. H_2O.

	Ber. f. $(C_8H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	27,61	27,64 %
C	26,88	26,62 „
H	2,80	3,41 „.

β-Picolinbetaïn, $C_6H_7N\begin{matrix}CH_2.COOH\\OH\end{matrix}$.

Aus einer wässrigen Lösung des β-Picolinbetaïnchlorhydrates wird die Salzsäure mit feuchtem Silberoxyd genau ausgefällt, und das Filtrat nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade über Schwefelsäure zur Trockne verdunstet. Auch hier zeigt sich, wie beim Pyridinbetaïn, dass in dem vollkommen klaren Filtrate geringe Mengen von Silberoxyd gelöst sind, welches durch Salzsäure leicht nachgewiesen werden kann und beim Erhitzen der Lösung sich wieder ausscheidet. Der über Schwefelsäure getrocknete Rückstand ist sehr hygroskopisch, löst sich in Wasser und in Alkohol leicht. Die durch Aether in der alkoholischen Lösung erzeugte milchige Trübung setzt sich sehr bald beim Reiben mit einem Glasstabe an den Wänden des Gefässes krystallinisch nieder. Die Krystalle sind mikroskopisch kleine, rhombische Blättchen.

Die so erhaltene freie Base giebt schon unter 100° sehr leicht ein Molekül Wasser ab, ebenso bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum.

Analysen:

1. 0,2651 Grm. Substanz nahmen bei 95° um 0,0281 Grm. ab.
2. 0,3026 Grm. Substanz nahmen bei 95° um 0,0321 Grm. ab.
3. 0,2304 Grm. trockne Substanz gaben 0,5347 Grm. CO_2 und 0,1285 Grm. H_2O.
4. 0,2568 Grm. desgl. gaben 20,2 Ccm. N bei 11,7° u. 767 Mm. Bar.

	Ber. f. $C_8H_9NO_2.H_2O$:	Gefunden:	
H_2O	10,65	10,61	10,60 %

	Ber. f. $C_8H_9NO_2$:	Gefunden:
C	63,58	63,29 %
H	5,96	6,20 „
N	9,27	9,45 „.

II. Basische Salze des β-Picolinbetaïns.

Das β-Picolinbetain hat, wie das Pyridinbetaïn, grosse Neigung, mit Salzsäure basische, an der Luft sehr beständige Salze zu bilden, d. h. Verbindungen, welche aus 1 Mol. freier Base und 1 Mol. ihres salzsauren Salzes bestehen. Dieselben sind in Alkohol etwas schwerer als die neutralen Salze löslich, wenigstens scheiden sie sich aus den alkoholischen Lösungen, wenn sie in nicht zu geringer Menge neben den neutralen Salzen vorhanden sind, stets zuerst aus.

Basisches β-Picolinbetaïnchlorhydrat, $C_8H_9NO_2 . HCl + C_8H_9NO_2 . H_2O$.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man wässrige oder besser alkoholische Lösungen von dem neutralen, salzsauren β-Picolinbetaïn mit überschüssigen stärkeren Basen, wie Pyridin, Picolin oder Ammoniak eindampft und den erhaltenen Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Bei Anwendung von Pyridin oder Picolin genügt ein einmaliges Umkrystallisiren und nachheriges Auswaschen mit absolutem Alkohol vollständig, um das basische Salz rein zu erhalten, da die neben diesem bei der Reaction entstehenden Chlorhydrate der erwähnten Pyridinbasen in Alkohol noch bedeutend leichter löslich sind, als das basische Salz.

Ferner scheidet sich das basische Salz beim Erkalten einer alkoholischen Lösung aus, welche gleiche Moleküle des β-Picolinbetaïns und seines salzsauren Salzes enthält. In allen Fällen wurde die Verbindung in kleinen, derben Krystallen erhalten.

Die Analyse der aus Picolin und β-Picolinbetaïnchlorhydrat erhaltenen Verbindung ergab:

1. 0,3485 Grm. Substanz gaben 0,1393 Grm. AgCl.
2. 0,2340 Grm. Substanz gaben 0,4600 Grm. CO_2 u. 0,1293 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_9NO_2 . HCl + C_8H_9NO_2 . H_2O$:	Gefunden:
Cl	9,96	9,89 %
C	53,86	53,61 „
H	5,89	6,14 „ .

Jedenfalls entsteht dieselbe Verbindung analog dem basischen Pyridinbetaïnchlorhydrat auch direct bei der Einwirkung

von β-Picolin auf Chloressigsäure, wenn man ersteres im Ueberschuss nimmt; doch habe ich diesen Versuch nicht ausführen können, weil mir von dem β-Picolin keine hinreichende Menge mehr zur Verfügung stand.

β-Picolinbetaïnchlorhydratpyridinbetaïn, $C_8H_9NO_2 . HCl + C_7H_7NO_2 . H_2O$.

In den bisher beschriebenen basischen Salzen des Pyridin- und des β-Picolinbetaïns sind stets zwei Moleküle ein und derselben Base vorhanden, doch gehen, wie der folgende Versuch beweist, auch Betaïne verschiedener Pyridinbasen solche Molekularverbindungen ein.

Löst man nämlich gleiche Moleküle von Pyridinbetaïn und salzsaurem β-Picolinbetaïn in Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten der heissen, concentrirten Lösung eine Verbindung aus, welche ich, um sicher zu sein, dass ich es nicht mit einem mechanischen Gemisch der beiden Componenten zu thun hatte, mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirte. Beim Erkalten schied sich stets eine in dünnen, rechteckigen Blättchen krystallisirende Substanz aus, welche niemals unter ihren Krystallen die rhombischen Gestalten des Pyridinbetaïns aufwies.

Analysen:

1. 0,3805 Grm. Substanz gaben 0,1605 Grm. AgCl.
2. 0,2278 Grm. Substanz gaben 0,4403 Grm. CO_2 u. 0,1181 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_9NO_2 . HCl + C_7H_7NO_2 . H_2O$:	Gefunden:
C	52,55	52,71 %
H	5,55	5,76 „
Cl	10,36	10,44 „.

Die Existenz dieser basischen Salze eröffnet eine weite Perspective auf eine Anzahl ähnlich zusammengesetzter Verbindungen; denn man wird annehmen können, dass die Betaïne sämmtlicher Pyridinbasen und vielleicht auch anderer tertiärer Basen durch Addition gleicher, sowie verschiedener Moleküle basische Salze bilden. Erhöht wird deren Zahl noch, wenn man bedenkt, dass im letzteren Falle, also beim Zusammentreten der Moleküle verschiedener Basen, stets zwei verschiedene

basische Salze erhalten werden müssen, je nachdem die Säure mit dem einen oder dem anderen Molekül verbunden ist.

Im Anschluss an diese Verbindungen möchte ich noch erwähnen, dass es mir nie gelungen ist, basische Salze zu erhalten, in denen das Molekularverhältniss von freier Base zum salzsauren Betaïn ein anderes gewesen wäre, wie eins zu eins.

III. Einwirkung von Chloressigsäureäthyläther auf β-Picolin.

Lässt man β-Picolin und Chloressigsäureäthyläther im Verhältniss ihrer Molekulargewichte über Aetzkali auf einander einwirken, so färbt sich die Flüssigkeit schon nach kurzer Zeit gelbroth, scheidet aber erst nach etwa 24 Stunden eine Kruste von derben und grossen Krystallen ab. Nach mehreren Tagen erstarrt das Gemisch vollständig zu einer harten Krystallmasse, welche leicht durch Absaugen mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe von den geringen Mengen der Mutterlauge befreit werden kann. Die so erhaltene Verbindung, das Chlorid des β-Picolinbetaïnäthylesters, ist ausserordentlich hygroskopisch. Es gelingt ebensowenig, wie bei der entsprechenden Verbindung des Pyridins, dieselbe aus Wasser oder Alkohol umzukrystallisiren oder sie aus alkoholischer Lösung durch Aether, trotzdem sie in diesem unlöslich ist, auszufällen. Nach dem vollständigen Extrahiren der Verbindung mit Aether wird sie als ein rosa gefärbtes Krystallpulver erhalten, welches im Röhrchen erhitzt sich bei 153° zersetzt.

Platinsalz des β-Picolinbetaïnesterchlorids, $(C_{10}H_{14}NO_2Cl)_2 . PtCl_4$.

Das Platinsalz der Verbindung fällt beim Versetzen ihrer wässrigen Lösung mit Platinchlorid als gelber Niederschlag zu Boden und wird nach Umkrystallisiren aus heissem Wasser in vierseitigen Prismen erhalten. Dieselben sind glänzend und von orangerother Farbe. In kaltem Wasser ist die Verbindung ziemlich schwer, leicht in heissem löslich; sie zersetzt sich bei 207°.

Analyse:

1. 0,3950 Grm. Substanz gaben 0,1008 Grm. Pt.
2. 0,2654 Grm. Substanz gaben 0,3032 Grm. CO_2 u. 0,0959 Grm. H_2O.

	Ber. f. $(C_{10}H_{14}NO_2Cl)_2.PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	25,60	25,52 %
C	31,16	31,16 „
H	3,64	4,01 „.

Beim Behandeln des Chlorids vom β-Picolinbetaïnäthylester mit feuchtem Silberoxyd spaltet sich dasselbe in Silberchlorid, Aethylalkohol und β-Picolinbetaïn nach der Gleichung:

$$C_6H_7N\begin{matrix}CH_2 . COOC_2H_5\\Cl\end{matrix} + AgOH + H_2O = C_6H_7N\begin{matrix}CH_2 . COOH\\OH\end{matrix} + AgCl + C_2H_5(OH).$$

Anhang zum Picolinbetaïn.

Einwirkung von Chloressigsäureäthyläther auf käufliches Picolin.

Das in der Kahlbaum'schen Fabrik käufliche Picolin, welches neben den drei isomeren Picolinen auch noch Pyridin enthält, wurde in gleicher Weise, wie das β-Picolin mit Chloressigsäureäthylester behandelt. Die Reaction verläuft hier in anderer Weise: nach eintägigem Stehen über festem Aetzkali bildet sich nämlich am Boden des Gefässes eine dickflüssige, syrupöse Schicht von dunkelbrauner Farbe, welche erst nach längerer Zeit zu einer harten Kruste erstarrt. Auf dieser breiten sich allmählich Drusen von gelbroth gefärbten, grossen Krystallen aus, welche schliesslich die ganze Flüssigkeit durchsetzen. Die Krystalle wurden nach dem Absaugen der Mutterlauge mit Aether ausgewaschen. Das so erhaltene Produkt ist ein Gemenge von Betaïnesterchloriden der oben genannten Basen. Aus demselbelben lässt sich jedoch in sehr einfacher Weise das Chlorid des β-Picolinbetaïnesters isoliren.

Die wässrige Lösung des Produktes giebt nämlich mit Platinchlorid versetzt einen Niederschlag, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser einheitliche Krystalle und zwar die vierseitigen Prismen des β-Picolinbetaïnesterchlorid-Platinchlorids zeigt. Da auch der Schmelzpunkt (208°) mit dem für dieses Doppelsalz gefundenen Werthe (207°) übereinstimmt

und die Analyse die verlangten Zahlen ergab, so ist wohl kein Zweifel, dass die erhaltene Verbindung mit dem genannten Platinsalz identisch ist.

Analyse:

1. 0,3347 Grm. Substanz gaben 0,0854 Grm. Pt.
2. 0,2703 Grm. Substanz gaben 0,3073 Grm. CO_2 u. 0,0944 Grm. H_2O.

	Ber. f. $(C_{10}H_{14}NO_2Cl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	25,60	25,52 %
C	31,16	31,01 „
H	3,64	3,88 „.

Aus dem angestellten Versuch ergiebt sich, dass das Platinsalz des β-Picolinbetaïnäthylesterchlorids von den drei isomeren Verbindungen im Wasser am schwersten löslich ist und daher zur Isolirung des β-Picolins aus dem käuflichen Picolin dienen kann.

Kapitel III. Aethylpiperidinbetaïn.

Das Aethylpiperidin wurde aus Piperidin und Jodäthyl bei Gegenwart von Natronlauge auf folgendem Wege dargestellt:

Man lässt zu Piperidin, welches in einem Kolben über ziemlich concentrirter, überschüssiger Natronlauge als ölige Schicht schwimmt, sehr allmählich und unter stetigem Umschütteln der Flüssigkeit Aethyljodid aus einem Tropftrichter zufliessen. Die Menge des Aethyljodids nimmt man etwas grösser, als für das angewandte Piperidin berechnet ist. Das jodwasserstoffsaure Aethylpiperidin, welches sich beim jedesmaligen Zuträufeln des Jodäthyls bildet, wird sogleich beim Umschütteln des Gemisches durch die Natronlauge in Natriumjodid und die freie Base zersetzt. Nach Beendigung der Reaction erwärmt man die Flüssigkeit noch etwa 10 Minuten lang auf dem Wasserbade, trennt dann die beiden Schichten mit Hilfe eines Scheidetrichters, trocknet die Base mit festem Aetzkali und reinigt sie schliesslich durch fractionirte Destillation. Sie siedet bei 128° (Cahours[1]).

[1]) Ann. Chim. 38, 243.

I. Einwirkung von Chloressigsäureäthyläther auf Aethylpiperidin.

Chlorid des Aethylpiperidinbetaïnäthyläthers,

$$C_7H_{15}N\begin{matrix}CH_2 . COOC_2H_5\\ Cl\end{matrix}.$$

Mischt man Aethylpiperidin und Chloressigsäureäthyläther im Verhältniss ihrer Molekulargewichte mit einander, so färbt sich die Flüssigkeit sofort hellroth und nach kurzer Zeit tritt Trübung derselben infolge von Auscheidung mikroskopischer Krystalle ein. Doch erstarrt das Gemisch auch hier erst nach tagelangem Stehen über festem Aetzkali vollständig.

Das Chlorid des Aethylpiperidinbetaïnäthyläthers krystallisirt in sehr dünnen, glänzenden Blättchen. Es zeigt in Betreff seiner Löslichkeit und seines Verhaltens an der Luft dieselben Eigenschaften, wie die entsprechenden Verbindungen von Pyridin und β-Picolin. Auch bei diesem gelingt es nicht, durch Zusatz von Aether zur alkoholischen Lösung desselben eine krystallinische Ausscheidung zu erhalten.

Das Platindoppelsalz der Verbindung, $(C_{11}H_{22}NO_2Cl)_2 . PtCl_4$.

Eine wässrige Lösung der Verbindung giebt mit Platinchlorid keinen Niederschlag; dagegen entsteht in der alkoholischen Lösung derselben auf Zusatz von alkoholischem Platinchlorid eine gelbe Trübung, welche sich schnell in Form öliger Tropfen zu Boden setzt und erst nach längerer Zeit erstarrt. In heissem Alkohol löst sich das Platindoppelsalz leicht, erscheint aber beim Erkalten wieder als syrupöse Flüssigkeit, welche nach dem Abgiessen des Alkohols sofort erstarrt. Schön krystallisirt erhält man die Verbindung aus wässrigem Alkohol; der Zusatz des Wassers verhindert die ölige Ausscheidung des Platindoppelsalzes beim Erkalten der alkoholischen Lösung. Die Krystalle sind rhombische, dünne Blättchen von orangegelber Farbe und schwachem Glanze, welche häufig an zwei gegenüberliegenden Ecken abgestumpft sind und infolge von Aneinanderlagerung mehrerer Krystalle stufenförmige Einschnitte zeigen. Die Verbindung schmilzt bei 150°.

Analysen:

1. 0,2104 Grm. Substanz gaben 0,2490 Grm. CO_2 u. 0,1094 Grm. H_2O.
2. 0,2100 Grm. Substanz gaben 0,2482 Grm. CO_2 u. 0,1081 Grm. H_2O.
3. 0,3173 Grm. Substanz gaben 0,0776 Grm. Pt.
4. 0,2704 Grm. Substanz gaben 0,0662 Grm. Pt.
5. 0,3801 Grm. Substanz gaben 0,0927 Grm. Pt.

	Ber. f. $(C_{11}H_{22}NO_2Cl)_2.PtCl_4$:	Gefunden:		
C	32,58	32,28	32,23 %	—
H	5,43	5,78	5,72 „	—
Pt	24,34	24,46	24,48 „	24,39 %.

Aethylpiperidinbetaïn, $C_9H_{17}NO_2$.

Das Chlorid des Aethylpiperidinbetaïnäthyläthers wird in wässriger Lösung durch Einwirkung feuchten Silberoxyds in Silberchlorid, Aethylalkohol und Aethylpiperidinbetaïn gespalten. Beim Einengen des Filtrates vom Silberchloridniederschlage auf dem Wasserbade tritt ziemlich starker Geruch nach Aethylpiperidin auf; zugleich färbt sich die Flüssigkeit braun. Sie hinterlässt nach dem Verdunsten der letzten Mengen des Wassers über Schwefelsäure einen dunkelbraunen, krystallinischen, sehr leicht zerfliesslichen Rückstand, dem mit absolutem Alkohol die Base entzogen wird. Aus der bis zum Syrup eindampften alkoholischen Lösung scheidet sich beim Erkalten die freie Base in zu Gruppen vereinigten, schmalen Blättchen aus. Beim Durchrühren der concentrirten, alkoholischen Lösung mit Aether fällt sie als weisses, krystallinisches Pulver aus, welches ausserordentlich hygroskopisch, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich ist.

Die Base verliert schon beim Trocknen über Schwefelsäure einen Theil ihres Krystallwassers, so dass der bei 100° gefundene Verlust stets geringer war, als für ein Molekül Wasser berechnet ist. Auch durch mehrmaliges Behandeln mit absolutem Alkohol kann sie wasserfrei erhalten werden.

Analyse:

0,2729 Grm. Substanz gaben 0,6291 Grm. CO_2 u. 0,2494 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_9H_{17}NO_2$:	Gefunden:
C	63,16	62,87 %
H	9,94	10,15 „

II. Einwirkung von Chloressigsäure auf Aethylpiperidin.

Die Einwirkung von Chloressigsäure auf Aethylpiperidin vollzieht sich bedeutend langsamer, als wie es für die Basen Pyridin und β-Picolin angegeben ist. Man kann das Gemisch gleicher Moleküle des Aethylpiperidins und der Chloressigsäure auf stark kochendem Wasserbade digeriren, ohne den Eintritt einer heftigen Reaction befürchten zu brauchen. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei zunächst gelb, welche Farbe allmählich in ein helles Braun übergeht; gleichzeitig findet eine geringe kohlige Abscheidung statt. Das Gemisch habe ich während des Erhitzens selbst nicht zum Erstarren bringen können, beim Abkühlen erhält man auch nur einen syrupösen Krystallbrei, den man, um nicht zu grossen Verlust beim Absaugen der Mutterlauge zu erleiden, am besten in nicht zu wenig Alkohol löst. Aus dieser Lösung fällt Aether einen krystallinischen Niederschlag, während aus concentrirterer, alkoholischer Lösung durch Aether wieder der ursprüngliche syrupöse Krystallbrei ausgeschieden wird. Die Krystalle sind mikroskopisch kleine, länglich-vierseitige Blättchen von schwachem Glanze. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch, löst sich in Alkohol, wie in Wasser sehr leicht und schmilzt bei 186°—187° unter Zersetzung.

Analyse:

1. 0,2066 Grm. Substanz gaben 0,3928 Grm. CO_2 u. 0,1657 Grm. H_2O.
2. 0,2378 Grm. Substanz gaben 0,1635 Grm. AgCl.
3. 0,4823 Grm. Substanz gaben 0,3326 Grm. AgCl.

	Ber. f. $C_9H_{17}NO_2.HCl$:	Gefunden:	
C	52,05	51,85 %	—
H	8,68	8,91 „	—
Cl	17,11	17,01 „	17,06 %.

Mit Platinchlorid versetzt, geben weder wässrige noch alkoholische Lösungen des salzsauren Aethylpiperidinbetaïns Niederschläge. Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt ein syrupöser, orangerother Rückstand, in dem sich nach mehreren Tagen lange und dicke prismatische Krystalle zeigen.

Erwärmt man eine wässrige Lösung des Salzes mit Natronlauge, so tritt schwacher Geruch nach Piperidin und geringe

Gelbfärbung der Flüssigkeit ein; in gleicher Weise wirkt Natriumamalgam.

In concentrirter, wässriger Lösung der Verbindung erzeugt Bromwasser eine gelbrothe Trübung; in verdünnten Lösungen entstehen durch Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure sehr geringe Trübungen, die im Ueberschuss der Fällungsmittel sich sofort lösen. Jod in Jodkalium bewirkt einen braunrothen, Jodkaliumquecksilberjodid einen weissen, im Ueberschuss desselben leicht löslichen Niederschlag. Kaliumwismuthjodid erzeugt eine reichliche, hellrothe, anscheinend amorphe Fällung.

Schluss.

Um die erhaltenen Resultate kurz zusammenzufassen, so ergiebt sich, dass mit Hilfe der Hofmann'schen und Liebreich'schen Methoden die Betaïne von Pyridin, β-Picolin und Aethylpiperidin in sehr bequemer Weise dargestellt werden können, und dass in allen Fällen die Ausbeute der direct erhaltenen Produkte, der salzsauren Betaïne, resp. der Chloride ihrer Aethylester eine vorzügliche ist. Chloressigsäure wirkt auf die genannten Basen erst bei 100° ein, und zwar nimmt die Heftigkeit der Reaction und die Zeit, welche dieselbe erfordert, vom Pyridin zum Aethylpiperidin ab. Der Chloressigsäureäthylester dagegen bildet schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den drei Basen Additionsprodukte, und es zeigen sich beim Pyridin und Aethylpiperidin fast sofort nach dem Herstellen der Reactionsgemische krystallinische Ausscheidungen der Chloride ihrer Betaïnäthylester, während beim β-Picolin erst nach längerer Zeit Krystalle auftreten.

Die Betaïne der Pyridinreihe schliessen sich in ihrem ganzen Verhalten den Betaïnen der Fettreihe an. Trotz der in ihren Molekülen enthaltenen Carboxylgruppen zeigen sie vorwiegend basischen Charakter; doch beweist der Ersatz des Wasserstoffatoms durch Alkoholradicale in der Carboxylgruppe, dass diese ihre Reactionsfähigkeit noch bewahrt hat. Die durch Eintritt von Alkylen entstehenden Ester der Betaïne sind in ihren Chloriden — vom Pyridinbetaïnester habe ich ausserdem das Nitrat dargestellt — beständige, gut krystalli-

sirende Verbindungen, während sie, wenn man versucht durch Einwirkung feuchten Silberoxyds auf ihre Chloride die freien Basen zu erhalten, unter Abspaltung von Silberchlorid und Aethylalkohol in die entsprechenden Betaïne übergehen. Als Base dagegen geht das Pyridinbetaïn, welches als der Vertreter der Betaïne von Pyridinbasen angesehen werden muss, mit starken anorganischen Säuren gut krystallisirende Verbindungen ein, ebenso mit Pikrinsäure; mit flüchtigen und schwachen organischen Säuren, wie Essigsäure und Benzoësäure, bildet es keine Salze. Auch gegen Alkyljodide verhält es sich indifferent.

Seine Verbindungen mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, die salzsauren Betaïne von Picolin und Aethylpiperidin, sowie die freien Betaïne der drei Basen sind in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich und können durch Aether aus ihren alkoholischen Lösungen sehr leicht als krystallinische Niederschläge erhalten werden. Letzteres gilt nicht für die Chloride der Betaïnäthylester. Auch zeigen diese vor allem die Eigenschaft, an der Luft zu zerfliessen.

In den erwähnten Salzen der Betaïne der Pyridinbasen treten die Betaïne stets als einsäurige Basen auf; um so bemerkenswerther ist daher das Verhalten des Pyridinbetaïns zur Chromsäure, der es als zweisäurige Base entgegentritt. Eine ähnliche Verbindung ist vom gewöhnlichen Betaïn, dem Oxyneurin, noch nicht bekannt.

Von Wichtigkeit ist ferner das Bestreben der Betaïne der Pyridinbasen, mit Halogenwasserstoffsäuren basische Salze zu bilden, und dass die in einem Molekül einer solchen Verbindung enthaltenen beiden Betaïne verschiedenen Pyridinbasen angehören können.

Neben Pyridinbetaïn, seinem neutralen und basischen Chlorhydrate verbindet sich vor allem das Chlorid seines Aethylesters mit Salzen von Schwermetallen zu Doppelverbindungen.

In den wässrigen Lösungen der Betaïne der Pyridinbasen werden durch fast alle Alkaloïdreagentien Niederschläge erzeugt.

Die freien Basen der Betaïne geben bei 100° oder schon unterhalb dieser Temperatur leicht ein Molekül Wasser ab; ebenso bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem

Alkohol. Beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösungen zersetzen sie sich theilweise, leichter beim Erhitzen mit fixen Alkalien, während sie gegen Säuren beständiger sind.

Die beim Erhitzen des Pyridinbetaïns, resp. seiner Chlorhydrate über ihren Schmelzpunkt entstehenden basischen Destillate enthalten nur Pyridin. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Pyridinbetaïn unter Abspaltung und Oxydation der CH_2.COOH-Gruppe vollständig in Pyridin über, und durch Reduction desselben mit Natriumamalgam entsteht unter Abscheidung eines humusartigen Körpers eine auch aus dem Pyridincholin durch Einwirkung desselben Reductionsmittels zu erhaltende Verbindung.

Zum Schluss erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor A. Kossel, für die Anregung zu dieser Arbeit und die freundliche Unterstützung bei meinen Versuchen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Thesen.

1. Die stickstoffreichen Basen, Guanin, Xanthin, Adenin und Hypoxanthin sind von allgemeinerer physiologischer Bedeutung, als die Harnsäure.

2. Die oxydirende Wirkung des Ozons beruht nicht auf der Bildung von activem Sauerstoff.

3. Ein bedeutender Theil des Kohlenstoffs, welcher durch die Pflanzen der Atmosphäre entzogen wird, kehrt als Methan in dieselbe zurück.

VITA.

Martinus Hermannus Krueger Neomarchicus natus sum a. d. X. Cal. Mai anni h. s. LXVI. patre Friderico Hermanno, quem praematura morte absumptum maxime doleo, matre Bertha de gente Dibeliana.

Fidei addictus sum evangelicae. Puerorum litteris elementariis et calculo imbutus gymnasium adii primo urbanum, post regium Joachimicum, cuius disciplina et beneficiis usque ad annum LXXXV. fructus sum. Examine maturitatis superato per octo semestria in Universitate Friderica Guilelma Berolinensi operam dedi studiis philosophicis, mathematicis, physicis, praecipue chemicis.

Scholis et exercitationibus interfui virorum illustrissimorum: Aron, v. Bezold, Biedermann, Deussen, Dilthey, Förster, Fuchs, Gabriel, v. Gizycki, Klein, Knoblauch, König, Kossel, Kundt, Landolt, Paulsen, Pringsheim, Runge, Schotten, Sell, Tschirch, Wahnschaffe.

Iam libentissime occasione utor omnibus illis viris optime de me meritis gratias agendi quam maximas.